ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 1er AOUT 1955.

PRÉSIDENCE DE M. GASTON JULIA.



MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

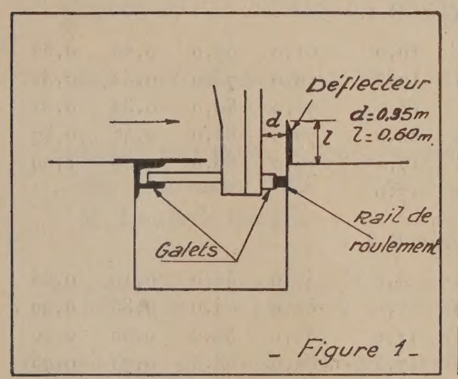
DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

HYDRAULIQUE. — *Influence de déflecteurs latéraux sur la descente des éléments de batardeau en eau vive.* Note de MM. **Léopold Escande** et **Louis Castex**.

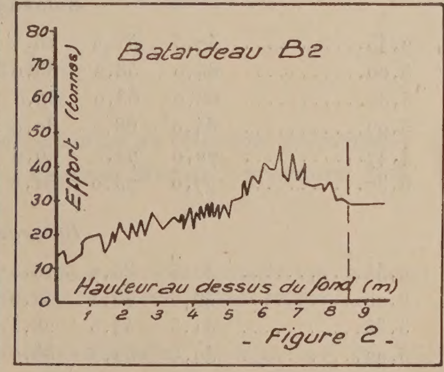
Le dispositif de déflecteurs proposé améliore nettement les conditions de descente.

Dans deux Notes précédentes [1], nous avons exposé les résultats que nous avions obtenus dans l'étude de la descente des éléments de batardeau en eau vive et mis en évidence les phénomènes particulièrement retoutables qui prennent naissance dans certains cas.

Des expériences antérieures, que nous avions faites dans la soufflerie aérodynamique de Banlève, sur la traînée d'une plaque plane, avec alimentation du



_ Figure 1_



_ Figure 2 _

sillage [2], nous ont incité à penser que l'emploi de déflecteurs latéraux, faisant saillie sur les parois du canal, pourrait permettre de réduire les oscillations du batardeau et les fluctuations de l'effort : ces déflecteurs, constitués par des plaques métalliques à minces parois, sont placés immédiatement à l'aval du batardeau (*fig.* 1).

---

(1) *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1291; 241, 1955, p. 140.

(2) *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 591.

Nos expériences ont fait intervenir trois déflecteurs dont les saillies par rapport au mur bajoyer ont comme valeurs respectives : 0,40 m, 0,60, 0,80 m (valeurs rapportées à l'ouvrage réel, 5 fois plus grand que le modèle).

Ces expériences nous ont montré que les déflecteurs de 0,60 m donnent les meilleurs résultats.

En ce qui concerne, par exemple, la descente du premier élément, il suffit de comparer la figure 2, relative à la descente du batardeau B.2, dans un courant animé d'une vitesse V de 3 m/sec., à la figure 4 de notre première Note [1] caractérisant la descente du premier élément B.2, avec la même vitesse d'attaque V, en l'absence de déflecteurs, pour se rendre compte immédiatement de la réduction très importante subie par les fluctuations de l'effort : par contre, l'effort maximum demeure sensiblement le même dans les deux cas.

Pour la descente du deuxième élément de batardeau, l'influence des réflecteurs est moins favorable comme il résulte par exemple des indications fournies par les tableaux ci-après qui mettent en évidence, pour les batardeaux B.1, B.2, B.3, l'espace E sans déflecteurs E′ avec déflecteurs, subsistant entre le premier élément en place et le deuxième élément en fin de manœuvre, en fonction de la vitesse d'attaque V.

	Descente du premier élément.				Descente du deuxième élément.			
V (m/sec).	F (t.).	F′ (t.).	ΔF (t.).	ΔF′ (t.).	F (t.).	F′ (t.).	E (m.)	E′ (m.).
			Batardeau B.1.					
2,45	47,5	51,2	16,5	10,0	61,0	67,0	0,23	0,32
3,00	64,0	58,2	33,0	17,5	70,0	75,0	0,32	0,51
3,35	66,0	63,0	32,5	18,0	76,0	80,0	0,39	0,51
3,92	64,0	68,5	30,0	22,0	77,0	85,0	0,46	0,87
4,47	72,0	73,5	40,0	17,5	79,0	86,0	0,58	1,00
5,37	77,0	73,0	31,5	17,0	–	–	–	–
			Batardeau B.2.					
2,45	32,5	33,7	10,5	5,0	47,0	42,0	0,16	0,25
3,00	46,5	46,5	22,0	7,0	52,0	54,0	0,35	0,50
3,35	41,5	44,5	28,5	11,0	57,0	58,0	0,60	0,50
3,92	49,5	52,5	35,0	17,5	62,0	53,5	0,75	0,75
4,47	59,0	57,0	57,0	20,0	66,0	57,5	1,00	0,88
5,37	59,5	60,5	41,0	16,0	–	–	–	–
			Batardeau B.3.					
2,45	35,0	39,0	10	9	55,0	43,0	1,40	1,40
3,00	38,5	45,0	10	11	53,0	43,0	1,40	1,50
3,35	44,0	46,0	16,5	18	69,0	45,0	1,53	1,65
3,92	51,0	50,0	22,0	20	61,0	48,0	1,40	1,75
4,47	53,0	62,0	34,0	23	65,0	55,0	1,86	1,90
5,37	61,0	63,0	50	36	66,0	63,0	2,00	1,90

Ces mêmes tableaux, donnent par ailleurs, l'effort maximum sur le treuil F sans déflecteurs, F' avec déflecteurs, dans la zone critique, en fonction de V.

Les expériences effectuées avec les autres formes de batardeaux déjà étudiées (3) (B.4-B.5-B.6) conduisent aux mêmes conclusions.

En particulier, avec le batardeau à âme horizontale évidée B.6, l'effet des déflecteurs s'ajoute à celui des évidements pour réduire encore l'amplitude des fluctuations sans gêner sensiblement la descente du deuxième élément.

M. **Gustavo Colonnetti** adresse en hommage à l'Académie le deuxième volume : *La statica delle travi e degli archi*, de son Ouvrage intitulé : *Scienza delle costruzioni*.

CORRESPONDANCE.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Serviços geologicos de Portugal. *Flora mesozoica portuguesa*, por Carlos Teixeira. 1re et 2e parties.

2° *The Report on the Tokachi-Oki Earthquake* (en langue japonaise).

3° *Wird das Klima auf der Erde wärmer ?* von Walter Cernowicky.

4° *Memoirs of the Faculty of Engineering, Kumamoto University*. Vol. I, nos 1, 2.

5° *Endocrinologia Japonica*. Vol. I. n° 1.

THÉORIE DES JEUX. — *Sur une généralisation du théorème de Zermelo-von Neumann*. Note (*) de M. **Claude Berge**, présentée par M. Louis de Broglie.

Le théorème de Zermelo-von Neumann, énoncé sous sa forme complète par Kuhn (1) pour les jeux finis à n personnes, est étendu ici à une classe de jeux infinis.

Considérons un jeu sous sa forme extensive globale (2); si $\sigma = (\sigma_1, \sigma_2, \ldots \sigma_n)$ est un n-uple de stratégies, on désignera par $\langle x_0, \sigma \rangle$ l'ensemble des positions de jeu rencontrées dans une partie de position initiale x_0, avec σ_i pour stratégie du joueur (i). Dans la présente Note, le joueur (i) peut être considéré indiffé-

(3) *Loc. cit.*

(*) Séance du 25 juillet 1955.

(1) Cf. *Contributions to the Theory of Games*, V. II; *Ann. of Math. Studies*, 28, p. 209.

(2) *Cf.* C. Berge, *J. Math. P. et Appl.*, 32, 1953, p. 157.

remment comme *actif* avec pour gain $f_i^+(x_0, \sigma) = \sup\{f_i(x)/x \in \langle x_0, \sigma\rangle\}$, ou comme *passif* avec pour gain $f_i^-(x_0, \sigma) = \inf\{f_i(x)/x \in \langle x_0, \sigma\rangle\}$. On suppose :

H_1. L'ensemble $\langle x_0, \sigma\rangle$ est fini pour tout x_0 et pour tout σ.

H_2. L'espace des positions du jeu $X = \sum_{i=1}^{n} X_i$ est la somme topologique des espaces séparés X_i.

H_3. Les fonctions de préférence $f_i(x)$ sont continues dans X.

H_4. Le transformateur du jeu Γ est une application multiforme de X dans X continue : Γx est compact pour tout x; quel que soit l'ouvert Ω, les ensembles $\Gamma^+\Omega = \{x/\Gamma x \neq \emptyset, \Gamma x \subset \Omega\}$ et $\Gamma^-\Omega = \{x/\Gamma x \cap \Omega \neq \emptyset\}$ sont ouverts; $N = \{x/\Gamma x = \emptyset\}$ est ouvert.

LEMME 1. — *Si $f_i(x)$ est semi-continu supérieurement (resp. inférieurement), et si $\sigma^0 = (\sigma_1^0, \sigma_2^0, \ldots, \sigma_n^0)$ est un opérateur continu dans* X, *les fonctions $f_i^+(x, \sigma^0)$ et $f_i^-(x, \sigma^0)$ sont semi-continues supérieurement (resp. inférieurement) en x.*

En effet, soient $x_1^0, x_2^0, \ldots, x_p^0$ les positions successives de $\langle x_1^0, \sigma^0\rangle$ et soient $V(x_1^0), V(x_2^0), \ldots, V(x_p^0)$ des voisinages de ces points. L'opérateur σ^0 étant continu, il existe un voisinage $v(x_1^0)$ tel que, pour tout x_1 dans $v(x_1^0)$, on ait

1° $$\langle x_1, \sigma^0\rangle = \{x_1, x_2, \ldots, x_p\} \text{ à } p \text{ éléments},$$

2° $$x_k \in V(x_k^0) \qquad (k = 1, 2, \ldots, p).$$

Prenons $V(x_k^0)$ tel que

$$f_i(x_k) \leq f_i(x_k^0) + \varepsilon.$$

On aura bien

$$f_i^+(x_1, \sigma^0) \leq f_i^+(x_1^0, \sigma^0) + \varepsilon,$$
$$f_i^-(x_1, \sigma^0) \leq f_i^-(x_1^0, \sigma^0) + \varepsilon.$$

LEMME 2. — *Si $g(x)$ est une fonction réelle continue dans* X, *l'application multiforme* G *définie par*

$$Gx = \{y/y \in \Gamma x, g(y) = \max_{z \in \Gamma x} g(z) = M(x)\}$$

est semi-continue supérieurement.

Soit Ω un ouvert contenant Gx_0; pour un nombre positif ε, on a

$$g(x) \leq M(x_0) - 2\varepsilon \qquad \left(x \in \Gamma x_0 \cap \complement\Omega\right).$$

Soit ω un ouvert contenant $\Gamma x_0 \cap \complement\Omega$, et tel que

$$g(x) \leq M(x_0) - \varepsilon \qquad (x \in \omega).$$

Il existe deux voisinages $v_1(x_0)$ et $v_2(x_0)$ tels que

$$\Gamma x \subset \Omega \cup \omega \qquad (x \in v_1(x_0)),$$
$$\Gamma x \cap \{x/g(x) > M(x_0) - \varepsilon\} \neq \emptyset \qquad (x \in v_2(x_0)).$$

On a donc

$$Gx \subset \Omega \qquad (x \in \mathcal{V}_1(x_0) \cap \mathcal{V}_2(x_0)).$$

L'ensemble $G^+\Omega$ est donc bien ouvert, et de plus, Gx est compact pour tout x.

C. Q. F. D.

Théorème. — *Dans un jeu topologique à n joueurs, il existe un equilibrium $\sigma = (\sigma_1, \sigma_2, \ldots, \sigma_n)$, valable pour toute position initiale x_0, et c'est un opérateur continu dans* X.

D'après H_1, l'espace X peut être recouvert par des ouverts tels que $e_0 = N$, $e_1 = \Gamma^+ e_0 \cup N$, $e_2 = \Gamma^+ e_1 \cup N$, ... $e_m = \Gamma^+ e_{m-1} \cup N$, ... $e_\omega = \bigcup_m e_m$, $e_{\omega+1} = \Gamma^+ e_\omega \cup N$, ... ($\Gamma x$ étant compact, on vérifie que $e_\omega = e_{\omega+1} = e_{\omega+2} = \ldots$).

Dans e_0, on définit arbitrairement σ par $\sigma x = x$ (qui est ainsi trivialement un équilibrium continu dans e_0). Montrons que s'il existe un equilibrium continu σ dans e_m, on peut le prolonger dans e_{m+1} en $\bar{\sigma}$, equilibrium continu. Considérons l'application multiforme B de $e_{m+1} - e_m$ dans e_m, définie par

$$Bx = \{ y / y \in \Gamma x ;\ f_i(y, \sigma) = \max_{z \in \Gamma x} f_i(z, \sigma), \text{ où } X_i \ni x \}.$$

La fonction $f_i(y, \sigma)$ est continue dans e_m (lemme 1), et, par conséquent, B est semi-continu supérieurement (lemme 2). Le jeu étant topologique, on peut donc définir une application uniforme $\bar{\sigma}$ de $e_{m+1} - e_m$ dans e_m, continue, et telle que

$$\bar{\sigma} x \in Bx \qquad (x \in e_{m+1} - e_m).$$

Si $x \in X_i$, et si τ_i est une stratégie de (i), on a, en posant

$$\tau_i x = z, \qquad \bar{\sigma}_i x = y,$$

la relation

$$f_i(z ; \sigma_{N-i}, \tau_i) \leq f_i(z ; \sigma) \leq f_i(y ; \sigma).$$

Si (i) est actif, dans le cas $f_i(x) \leq f_i(z ; \sigma_{N-i}, \tau_i)$, on peut écrire :

$$f_i(x ; \sigma_{N-i}, \tau_i) = f_i(z ; \sigma_{N-i}, \tau_i) \leq f_i(y ; \sigma) \leq f_i(x ; \bar{\sigma}).$$

Dans le cas $f_i(x) \geq f_i(z ; \sigma_{N-i}, \tau_i)$, on arrive directement à la même conclusion.]

Si (i) est passif, dans le cas $f_i(x) \geq f_i(y ; \sigma)$, on peut écrire :

$$f_i(x ; \sigma_{N-i}, \tau_i) \leq f_i(z ; \sigma_{N-i}, \tau_i) \leq f_i(y ; \sigma) = f_i(x ; \bar{\sigma}).$$

[Dans le cas $f_i(x) \leq f_i(y ; \sigma)$, on arrive directement à la même conclusion.]

Dans e_{m+1}, $\bar{\sigma}$ est donc bien un equilibrium. C. Q. F. D.

Remarque. — Dans le cas où la topologie de X est discrète, et où Γx est un ensemble fini, on retrouve, sous une forme globalisée, le résultat de Kuhn.

MÉCANIQUE PHYSIQUE. — *Calcul de la fréquence d'oscillation d'un quartz entretenu par transistor.* Note (*) de M. **Georges Briffod**, transmise par M. Jean Cabannes.

J'avais étudié dans une Note précédente ([1]) l'influence du système d'entretien sur la fréquence d'oscillation d'un quartz entretenu par transistor. Ce calcul a été repris pour être appliqué au cas général où l'on désire connaître en même temps :

— l'influence du système d'entretien sur la fréquence ;

— la possibilité de faire varier cette fréquence pour l'ajuster sur une fréquence de référence déterminée.

Les équations ci-dessous ont été établies dans les conditions les plus générales où l'on modifie les caractéristiques du quartz en plaçant des capacités en série et en parallèle à ses bornes.

On appellera C_4 la capacité série et C_p la capacité parallèle aux bornes de l'ensemble quartz-capacité série. C_p peut être constituée uniquement par la capacité interélectrodes du transistor.

L'impédance du système quartz-capacité se met sous la forme

$$(7)\qquad \frac{1}{z}=j\left[\frac{C_0C_4}{C_0+C_4}+C_p\right]\omega+\left|\frac{C_4}{C_0+C_4}\right|^2\frac{1}{r_1+j\left|L_1\omega-\frac{1}{C_1\omega}-\frac{1}{(C_0+C_4)\omega}\right|},$$

portons cette expression dans la condition d'oscillation $G=1$ on obtient

1. Cas où la résistance est négligeable devant la réactance : $r_a \ll L_1\omega - 1/C_1\omega$, quartz de très bonne qualité. — *a. circuit oscillant accordé très près de la fréquence d'oscillation :*

$$\Omega^2=\frac{1}{L_1}\left[\frac{1}{C_1}+\frac{1}{C_0+C_4}+\frac{1}{G_0}\right]$$

$$(8)\qquad G_0=\left|\frac{C_4+C_0}{C_4}\right|^2\left[C_p+\frac{C_0C_4}{C_0+C_4}+C_E\frac{z_{11}}{z_{11}+z_{22}-z_{12}-z_{21}}\right].$$

b. Circuit oscillant accordé sur ω_0 voisin de ω fréquence d'oscillation :

$$\Omega^2=\frac{1}{L_1}\left[\frac{1}{C_1}+\frac{1}{C_0+C_4}+\frac{1}{G_1}\right],$$

avec

$$G_1=G_0-C_2\left|\frac{C_0+C_4}{C_4}\right|^2\frac{z_{11}-z_{21}-z_{12}}{z_{11}+z_{22}-z_{12}-z_{21}}\left[1-\frac{1}{L_2C_2\omega_0^2}\right].$$

2. Cas ou la résistance n'est pas négligeable devant la réactance. — *a. circuit oscillant accordé très près de la fréquence d'oscillation ;*

$$\Omega^2=\frac{1}{L_1}\left[\frac{1}{C_1}+\frac{1}{C_0+C_4}+\frac{1}{G_2}\right],\qquad \text{avec}\quad \frac{1}{G_2}=\frac{1}{G_0}\,|\,1-AB$$

(*) Séance du 25 juillet 1955.

([1]) *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 841.

ou

$$A = \left|\frac{C_0 + C_4}{C_4}\right|^2 \frac{r}{z_{11} + z_{22} - z_{12} - z_{21}}, \qquad B = 1 - \left(\frac{C_0 C_4}{C_0 + C_4} + C_p\right)(z_{11} z_{22} - z_{12} z_{21}) C_E \omega_0^2$$

b. Circuit oscillant accordé sur ω_0 voisin de ω fréquence d'oscillation :

$$\Omega^2 = \frac{1}{L_1}\left[\frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_0 + C_4} + \frac{1}{G_3}\right], \qquad \text{avec} \quad \frac{1}{G_3} = \frac{1}{G_1}|1 - AD|$$

ou

$$D = 1 - \left|C_2\omega_0 - \frac{1}{L_2\omega_0}\right|^2 - \left(\frac{C_0 C_4}{C_0 + C_4} + C_p\right)(z_{11} z_{22} - z_{12} z_{21})\,\omega_0^2\left[C_E - C_2\left(1 - \frac{1}{L_2 C_2 \omega_0^2}\right)\right],$$

On retrouvera les formules établies dans la Note précédente en faisant dans ces quatre cas : $C_p = 0$ et $C_4 = \infty$.

Le tableau ci-dessous donne les variations de fréquence pour différentes valeurs de C_4 suivant les valeurs données à la capacité C_2 du circuit oscillant dans le montage réalisé. On pourra les comparer aux valeurs indiquée dans la Note précédente qui se rapportaient au même oscillateur.

C_A →.	30.	37.	54.	62.	70.	75.	C_2 ↓.
Variation de marche par 24 h ↓	+0,28	+0,35	+0,44	+0,58.	+0,96	+1,52	513
	−0,1	+0,02	+0,15	+0,34	+0,67	+1,29	575 pf
	−0,4	−0,27	−0,13	+0,08	+0,45	+1,14	758
	−0,6	−0,46	−0,32	−0,1	+0,28	+0,96	1236

HYDRAULIQUE. — *Étude des efforts hydrodynamiques s'exerçant sur une vanne secteur.* Note de M. **John Thomas Panikar**, transmise par M. Léopold Escande.

Calcul des efforts qui s'exercent sur une vanne placée sur un seuil déversant et détermination des conditions de stabilité.

Considérons l'écoulement sur un seuil déversant surmonté d'une vanne secteur (*fig.* 1) et appelons $\varpi\Delta$ la composante horizontale de la force, par unité de largeur de la vanne, que créeraient les pressions hydrostatiques en l'absence de vitesses. Dans un diagramme représentant la répartition des pressions sur un élément de plan vertical correspondant à la profondeur mouillée de la vanne, Δ est représenté par la surface du triangle BCO.

Le diagramme des composantes horizontales des pressions réelles est représenté par la ligne BSF′O et une intégration graphique fournit la composante horizontale correspondante Δ' des pressions réelles exprimées en hauteur d'eau ; si nous appelons δ la surface limitée par la ligne CSF′O on a : $\Delta' = \Delta - \delta$.

Les mesures faites avec une balance hydrodynamique mise au point par M. Dialinas, au Laboratoire d'Hydraulique de Toulouse [1] montrent que la

[1] *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1969-1971.

H cm.	$\varpi \Delta'$ Kg.	F_{x_1} Kg.	$F_2 - F_1$ Kg	$\varpi \lambda'$ Kg	$\varpi \frac{h^2 v}{2}$ Kg	$\varpi\left[\lambda' + \frac{h^2 v}{2}\right]$ Kg
			A = 5 cm.			
15,70	4,25	4,22	0,390	0,312	0,085	0,397
20,00	9,45	9.45	0,420	0,360	0,061	0,421
25,00	17,34	17,22	0,590	0,555	0,042	0,597
30,00	27,80	27,88	0,600	0,610	0,030	0,640
35,00	41,55	41,44	0,740	0,720	0,021	0,741
40,00	55,48	55,40	0,890	0,870	0,018	0,888
45,70	76,29	76,30	1,100	1,050	0,014	1,064
			A = 15 cm			
25,00	3,20	3,19	1,10	0,495	0,615	1,110
30,00	8,55	8,57	1,45	0,860	0,590	1,450
35,00	15,20	15,24	1,58	1,130	0,446	1,576
40,00	26,00	26,04	1,75	1,410	0,400	1,810
45,00	39,60	39,58	1,90	1,550	0,351	1,901
51,50	58,80	58,82	1,90	1,650	0,265	1,905

résultante F des efforts oscille entre un minimum F_1 et un maximum F_2 et que $\varpi \Delta'$ correspond à la composante horizontale $F x_1$ de F_1.

Soit A une certaine ouverture de vanne, H la charge au-dessus du seuil déversant, $H_s = H - A$ la hauteur du plan d'eau amont au-dessus du bord inférieur de la vanne, X_s définit la hauteur d'eau au-dessus du point S, du parement amont de la vanne où la courbe de répartition de pression cesse d'être une droite. Nous appelons coefficient de zone le rapport $C_s = X_s/H_s$.

Nous donnons le nom de vitesse caractéristique au quotient $v = q/H$ et nous désignons par h_v la hauteur dynamique correspondante $h_v = v^2/2g$.

Les résultats obtenus montrent que l'effort maximum peut être représenté par la relation

$$F_2 = F_1 + \varpi\left[\lambda' + \frac{h_v^2}{2}\right] \tag{1}$$

où $\varpi\lambda'$ représente un effort intermittent exercé sur la vanne et déterminé comme il suit : sur le diagramme on trace la ligne D'B'F'G' parallèle à BC avec $BD' = C_s^2 h_v$ (la hauteur dynamique due à une vitesse $C_s v$) : λ' est représenté par la surface BD'B'F'S.

Le tableau fournit une comparaison entre les résultats déduits de la relation (1) et les mesures effectuées sur la balance pour deux ouvertures A.

Nous avons également étudié les conditions de vibration de la vanne en mettant en évidence la quantité $H_s - h_v$ que nous appelons facteur de stabilité.

Si $H_s - h_v < 0$ (ce qui n'arrive qu'aux grandes ouvertures de vanne et faibles valeurs de H_s) on peut voir sur le diagramme que l'influence de l'effort intermittent est prédominant. Il peut y avoir résonance et la vanne est libre d'osciller à sa période propre.

Lorsque $H_s - h_v > 0$ l'effort intermittent est contrebalancé par un effort stable qui augmente l'inertie. Les oscillations de la force F sont plus faibles, comme le montrent les enregistrements (*fig.* 2) et la période est supérieure à la période du système.

Précisons que le seuil déversant est un profil Creager de charge de référence $H_n = 0,33$ m ; la vanne secteur a un rayon $R = H_n\sqrt{2}$; l'ouverture A variant de $H_n/6$ à H_n, la largeur du canal est de 1 m et les débits varient de 30 l/s à 1000 l/s.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Méthode de calcul de la densité spectrale des fréquences propres de vibration d'un réseau cristallin.* Note (*) de M. **Jean Peretti**, transmise par M. Louis Néel.

On indique une méthode générale pour le calcul de la densité spectrale $g(\omega)$ des fréquences propres ω de vibration d'un cristal à partir de la matrice dynamique $\mathcal{M}$; cette méthode est valable quelle que soit l'hypothèse faite sur la distance à laquelle s'exercent les interactions entre les atomes du cristal. Elle repose sur l'emploi d'une « fonction caractéristique » $\Phi(\lambda) = D^{-1}\,\mathrm{Tr.\,exp.}\, i\lambda\mathcal{M}$.

Pour les petites oscillations des N atomes autour de leur position d'équilibre,

(*) Séance du 25 juillet 1955.

les *équations de Hamilton* du cristal s'écrivent $\dot{\vec{X}}(t) = i\mathcal{M}\vec{X}(t)$, où $\vec{X}(t)$ est le vecteur dont les composantes sont les composantes des déplacements et des moments des différents atomes du cristal. Les pulsations propres $\omega_\alpha = 2\pi\nu_\alpha$ sont les valeurs propres de la matrice dynamique $\mathcal{M}$, dont les éléments sont les coefficients de force généralisés entre atomes. Si l'on admet pour le cristal les conditions cycliques de Born-von Karmàn, $\mathcal{M}$ est cyclique et est constituée par des sous-matrices $\mathcal{M}_{\alpha,\beta,\gamma}$ qui se répètent dans $\mathcal{M}$ de façon cyclique, ce qu'on peut écrire plus précisément : $\mathcal{M} = \sum_{\alpha,\beta,\gamma} \mathcal{M}_{\alpha,\beta,\gamma} x t_1^\alpha x t_2^\beta x t_3^\gamma$ où x représente le produit direct; t_1, t_2, t_3 sont les matrices réduites de translation suivant les trois directions primitives du réseau; $\mathcal{M}_{\alpha,\beta,\gamma}$ est une matrice de dimension m qui représente l'interaction d'une maille donnée avec la maille qui s'en déduit par le produit des translations $t_1(\alpha - 1)$ itérée, $t_2(\beta - 1)$ itérée, $t_3(\gamma - 1)$ itérée. m est le nombre de degrés de liberté de la maille élémentaire. On démontre que $g(\omega)$ est la transformée de Fourier de la fonction $\Phi(\lambda)$, que nous baptisons *fonction caractéristique* définie par :

$$\Phi(\lambda) = (\text{dimension de } \mathcal{M})^{-1} \text{ Tr. exp. } i\lambda\mathcal{M} \tag{1}$$

Quand N tend vers l'infini, $\Phi(\lambda)$ tend vers une limite donnée par :

$$\Phi(\lambda) = (2\pi)^{-3} m^{-1} \text{ Tr.} \int_0^{2\pi}\int_0^{2\pi}\int_0^{2\pi} e^{i\lambda\varphi[\cos\theta_1, \cos\theta_2, \cos\theta_3]} d\theta_1\, d\theta_2\, d\theta_3 \tag{2}$$

où φ est une matrice de dimension m, polynome en $\cos\theta_1$, $\cos\theta_2$, $\cos\theta_3$, définie par $\varphi = 2^3 \sum_{\alpha,\beta,\gamma} \mathcal{M}_{\alpha,\beta,\gamma} \cos\alpha\theta_1 \cos\beta\theta_2 \cos\gamma\theta_3$, Le polynome caractéristique en z de la matrice φ, $P(z, \cos\theta_1, \cos\theta_2, \cos\theta_3)$, est de degré m en z et c'est aussi un polynome en $\cos\theta_1$, $\cos\theta_2$, $\cos\theta_3$. Soit $\mathcal{F}(z)$ la fonction analytique de la variable complexe z définie par

$$\mathcal{F}(z) = \int_0^{2\pi}\int_0^{2\pi}\int_0^{2\pi} \frac{\frac{\partial}{\partial z} P(z, \cos\theta_1, \cos\theta_2, \cos\theta_3)}{P(z, \cos\theta_1, \cos\theta_2, \cos\theta_3)} d\theta_1\, d\theta_2\, d\theta_3. \tag{3}$$

On démontre que $g(\omega)$ est la *transformée de Hilbert* de $\mathcal{F}(z)$:

$$\mathcal{F}(z) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{g(\omega)}{z - \omega} d\omega. \tag{4}$$

Laissant, pour l'instant, de côté les méthodes de résolution numérique de l'équation intégrale (4) en $g(\omega)$, nous allons envisager dans ce qui suit les propriétés générales de la solution unique $g(\omega)$. On démontre de façon générale : *a*. $g(\omega)$ et $\mathcal{F}(\omega)$ ont les mêmes points singuliers; *b*. $g(\omega)$ et $\mathcal{F}(\omega)$ se compor-

tent de même façon au voisinage de ces points; *c*. en dehors de ces points on a

$$g(\omega) = -\frac{1}{\pi}\,\mathcal{I}m\,\mathcal{F}(\omega + io) \qquad (\omega \text{ réel}). \tag{5}$$

Les points singuliers de $g(\omega)$ sont donc donnés par le système de quatre équations algébriques de degré m, en ω, $\cos\theta_1$, $\cos\theta_2$, $\cos\theta_3$

$$P(\omega, \cos\theta_1, \cos\theta_2, \cos\theta_3) = 0 \qquad \frac{\partial P}{\partial\theta_1} = \frac{\partial P}{\partial\theta_2} = \frac{\partial P}{\partial\theta_3} = 0. \tag{6}$$

Au voisinage de ces points la formule (3) permet de prévoir le comportement de $\mathcal{F}(\omega)$, qui est essentiellement le même que celui de $g(\omega)$. On trouve alors : *a*. pour un réseau unidimensionnel les singularités de $g(\omega)$ sont dissymétriques et de la forme $|\omega - \omega_s|^{-(1/2)}$; *b*. pour un réseau bidimensionnel, elles sont symétriques et de la forme $Ln|\omega - \omega_s|$; *c*. pour un réseau tridimensionnel, les ω_s solutions de (6) donnent lieu soit à une valeur nulle de $g(\omega)$ soit à une tangente d'inflexion verticale. Ces derniers résultats, déjà indiqués par van Hove sur la base d'un théorème de topologie algébrique, peuvent être précisés numériquement dans chaque cas concret grâce à la relation précise (3).

THERMOCINÉTIQUE. — *L'influence de l'interface métal gaz sur la convection des fils fins*. Note (*) de MM. **Israël Epelboin** et **André Vapaille**, transmise par M. Eugène Darmois.

Nous avons déjà montré que pour de faibles échauffements, le coefficient d'échange thermique superficiel K entre un fil fin et un gaz calme dépend de la nature du solide [1]. Il en est de même si le gaz s'écoule parallèlement au fil, (régime laminaire). Dans les deux cas on élimine l'effet des bouts et l'on étudie le coefficient de convection.

Avec trois fils respectivement de nickel, platine et argent, de 100 μ de diamètre, 25 cm de longueur et placés horizontalement, on trouve, pour un échauffement $\Delta\theta = 150°$, les valeurs suivantes de K (exprimées dans les colonnes 1 du tableau en 10^{-2} cal cm^{-2}-degré$^{-1}$-sec^{+1})

	Ni.		Pt.		Ag.	
	1.	2.	1.	2.	1.	2.
Air calme..........	0,37 ± 0,013	1,9%	0,42 ± 0,015	2,2%	0,48 ± 0,017	4,3%
Air en mouvement...	0,44 ± 0,015	1,8%	0,52 ± 0,018	2,0%	0,61 ± 0,022	4,0%

La mesure du coefficient d'échange K s'effectue en échauffant le fil à l'aide d'un courant électrique; on détermine la puissance dissipée par effet Joule et

(*) Séance du 25 juillet 1955.

(1) I. Epelboin et A. Vapaille, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1365; A. Vapaille (D.E.S., 1954); H. Pham (D.E.S., 1955).

l'échauffement $\Delta\theta$ par des mesures d'intensité et de résistance. Dans le cas de la convection forcée, la vitesse de l'air au voisinage du fil est 2,2 m/s et les conditions expérimentales sont rigoureusement les mêmes pour les trois fils ; l'erreur expérimentale est de 3,5 %.

La chaleur est dissipée par rayonnement, convection naturelle ou forcée de l'air et conduction aux deux bornes d'amenée du courant (effet des bouts). Les échauffements étudiés étant faibles, le rayonnement est négligeable : pour $\Delta\theta = 200°$, les pertes par rayonnement sont au maximum 0,3 % des pertes totales. Dans les limites d'erreur, on peut donc écrire que la somme des pertes par convection et effet des bouts est égale à la perte totale, ce qui entraîne

$$K = k + k_b \tag{1}$$

(k, coefficient de convection superficiel, k_b, coefficient de conduction). Un calcul simple permet d'évaluer k_b et conduit à

$$K = k + \frac{1}{l} \times \sqrt{\frac{\Lambda \Phi k}{1 + a\Delta\theta}}; \tag{2}$$

Λ, conduction thermique du métal Φ, diamètre du fil a, coefficient de variation de la résistance du fil en fonction de la température l, longueur du fil.

La détermination de k_b suppose qu'il existe au centre du fil une région où la température est constante, ce qui a été vérifié expérimentalement, non seulement dans le cas de la convection naturelle, mais dans celui de la convection forcée avec vitesse d'écoulement du fluide parallèle au fil ([2]). On a calculé k_b/k pour les trois fils cités plus haut et les résultats sont indiqués en pour-cent dans les colonnes 2 du tableau. Cependant, le calcul conduisant à la formule (2) admet que Λ et k sont indépendants de la température et de l'échauffement du fil et que sa résistivité est fonction linéaire de la température. Ces approximations rendent imprécise la valeur de l'effet des bouts; aussi, pour déterminer le coefficient de convection, avons-nous préféré éliminer cet effet en utilisant les méthodes suivantes.

1° *Étude de fils de différentes longueurs.* — On porte, en fonction de l'inverse de la longueur l les coefficients d'échange obtenus expérimentalement. En accord avec la relation (2), on obtient une droite qui, extrapolée à l'origine, donne la valeur de k. La pente de la droite expérimentale est plus forte que la pente calculée, mais l'accord est d'autant meilleur que le coefficient de convection est plus grand. L'expérience montre que pour un fil de 1 m de longueur, les pertes par les bouts sont négligeables même dans l'air calme (cas le plus défavorable) ; on a alors $k_b/k < 1$ %.

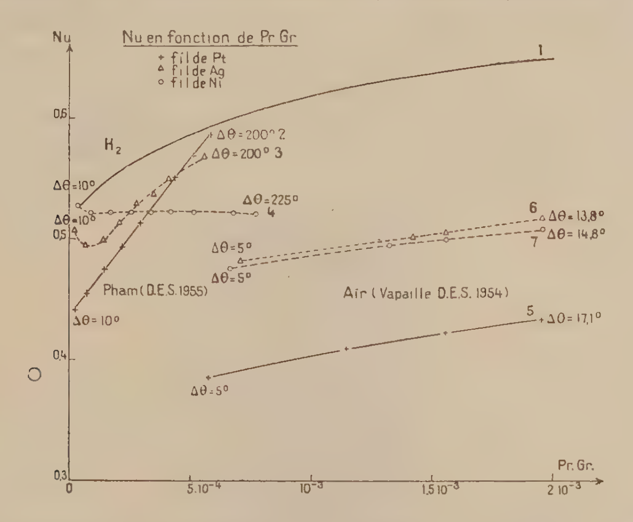
2° *Étude de deux fils de longueur différente l_1 et l_2 placés en série* ([3]). — La dif-

([2]) L. Petrou, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1187.

([3]) Gregory et Archer, *Proc. Roy. Soc. London*, 120, 1926, p. 91.

férence de résistance de ces deux fils représente la résistance d'un fil fictif de longueur $l_1 - l_2$ dépourvu d'effet des bouts et pour lequel on détermine k.

Ces deux méthodes donnent aux erreurs d'expérience près, la même valeur des coefficients de convection k et confirment que celui-ci dépend de la nature de l'interface solide-gaz, comme on peut le voir sur le graphique I. Sur ce graphique on a porté le nombre de Nusselt $\mathrm{Nu} = k\Phi/\lambda$ en fonction du produit des nombres de Grashof et de Prandtl $\mathrm{Gr} = \beta g \rho^2 \Phi^3 \Delta\theta/\mu^2$ $\mathrm{Pr} = c_p \mu/\lambda$ (Φ, diamètre du fil; g, accélération de la pesanteur; β coefficient de dilatation; c_p, chaleur spécifique à pression constante; ρ, masse spécifique; μ, viscosité



absolue; λ, conductibilité thermique du fluide). La courbe 1 représente les données de la bibliographie [4] établies sans tenir compte de la nature du corps convectant; les courbes 2 à 7 concernent les résultats expérimentaux obtenus sur des fils de 100 μ environ de Pt, Ag, Ni respectivement dans l'air (5, 6, 7) et dans l'hydrogène (2, 3, 4). On voit que toutes les courbes expérimentales s'écartent notablement de la courbe théorique; on a pris $\lambda = 33{,}9 \cdot 10^{-5}$ pour H_2 et l'écart s'accentue si λ augmente. Les courbes relatives aux trois métaux ne coïncident pas et les courbes relatives à l'air et à l'hydrogène, bien que n'appartenant pas au même domaine de valeur du produit Pr. Gr ne se raccordent pas.

ACOUSTIQUE. — *Emploi d'un bifilaire comme peson, pour la mesure des pressions de radiation acoustique.* Note de M. **Gaston Laville**, transmise par M. Eugène Darmois.

Un bifilaire préalablement tordu se détord quand on charge son équipage

---

(4) *Rice International critical tables*, 5, p. 234.

et se tord davantage quand on soulage ce dernier. Fernand Charron [1] semble, le premier, avoir appliqué ce principe à un peson. Il obtient la torsion préalable du bifilaire en tordant les fils de suspension d'un angle θ_0 autour de leur axe, d'où, lorsque l'équipage chargé d'un poids P a tourné de θ, l'équation d'équilibre

$$\frac{Pb^2}{l}\sin\theta = \frac{C}{l}(\theta_0 - \theta).$$

L'emploi d'un couple linéaire que doit compenser un couple sinusoïdal en θ entraîne quelques difficultés dont on peut s'affranchir en utilisant un couple de torsion préalable sinusoïdal $K\sin(\theta_0 - \theta)$, K étant d'ailleurs réglable. Un tel couple s'obtient facilement par l'action d'un champ magnétique variable agissant sur un aimant fixé à l'équipage du bifilaire.

Les appareils que nous avons construits sur ce principe (*fig.* 1) comportent deux fils de constantan f de 5/100 mm, longs de $l = 20$ cm écartés de $b = 1$ cm

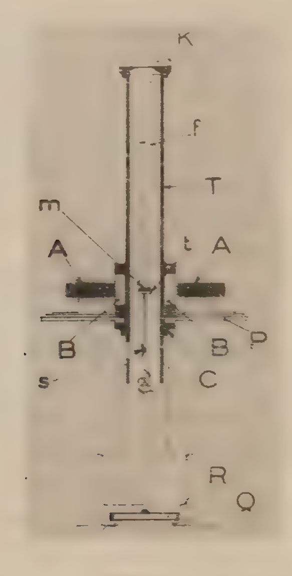


Fig. 1.

et pincés à leur extrémité supérieure dans une tête K qui peut tourner autour de l'axe d'un tube métallique vertical T, qui protège les fils. A leur extrémité les fils soutiennent une traverse t qui supporte un petit aimant m et se prolonge par une légère tige verticale sur laquelle est collé un miroir concave s de 1 m de rayon. La tige se termine par un étrier qui porte un pivot en matière dure sur lequel s'accroche par une pointe fine une tige qui supportera l'organe (plateau,

(1) F. Charron, *Publ. Scient. et Techn. du Ministère de l'Air*, n° 90, 1936.

réflecteur acoustique, réservoir, etc., R) soumis à la force verticale à mesurer. Au niveau de l'aimant le tube porte à l'extérieur une collerette dressée au tour, C, sur laquelle peut tourner un plateau circulaire gradué P. Sur ce plateau sont disposés, sur deux glissières radiales, deux barreaux d'Alnico, A, qui produisent un champ radial, perpendiculaire à l'axe du tube. On fait varier l'intensité H de ce champ en déplaçant les glissières. Deux bobines d'Helmholtz, B, d'axes parallèles au champ H, permettent accessoirement de créer un léger champ additif.

Dans ces conditions, si l'on fait tourner d'un angle θ_0 le champ H, le bifilaire tourne de θ défini par l'équation

$$\frac{\mathrm{P}b^2}{l}\sin\theta = \mathfrak{M}\mathrm{H}\sin(\theta_0-\theta)$$

P étant la force verticale comptée vers le bas et $\mathfrak{M}$ le moment magnétique de l'aimant du bifilaire. Comme $0 \leq \theta_0 < 180°$, cette équation n'a qu'une solution qui correspond à un équilibre stable. On peut agir sur la sensibilité

$$\sigma = \frac{d\theta}{d\mathrm{P}} = \frac{b^2}{l}\,\frac{\mathfrak{M}\mathrm{H}\sin\theta_0}{\left(\mathrm{P}\dfrac{b^2}{l}+\mathfrak{M}\mathrm{H}\cos\theta_0\right)^2+\mathfrak{M}^2\mathrm{H}^2\sin^2\theta_0}$$

par deux manœuvres indépendantes :

a. En rapprochant les aimants extérieurs A de l'axe du tube.

b. En augmentant ensuite l'angle θ_0, le peson bifilaire se comporte comme une balance ordinaire dont la sensibilité peut être réglée, en cours d'expérience, de l'extérieur; le champ additif dû aux bobines d'Helmholtz peut servir de cavalier. L'avantage sur la balance à fléau est que l'équipage reste sensiblement au même niveau. Les fils, très peu tordus, travaillent à la flexion, d'où une fidélité remarquable.

Ce peson convient à la mesure des pressions de radiation ultrasonores. Au bifilaire sont suspendus, soit une sphère creuse, soit un disque creux soumis au rayonnement acoustique émis verticalement par un émetteur ultra-sonore dans une cuve contenant un liquide. Une pression de 1 barye donne une déviation de 220 mm sur une règle à 1 m. Ce dispositif convient pour les mesures en ondes progressives.

On constitue également un interféromètre acoustique simple utilisant les ondes stationnaires en suspendant le disque creux R parallèlement à un disque de quartz piézoélectrique horizontal Q formant le fond d'une petite cuvette contenant un liquide à étudier. C'est ce dispositif que représente la figure.

En faisant varier, à l'aide d'une vis micrométrique, la distance du quartz au disque réflecteur on détermine des maxima de pression extrêmement aigus qui permettent de calculer avec précision la longueur d'onde et la vitesse de propagation dans le liquide.

MAGNÉTISME — *Susceptibilités magnétiques du cristal de gallium et du gallium liquide.* Note de M. **André Marchand**, transmise par M. Paul Pascal.

Détermination des susceptibilités principales du cristal de gallium entre 80 et 290°K, et du gallium liquide à 40°C.

Dans le cadre d'une étude théorique et expérimentale des propriétés magnétiques des conducteurs et des semi-conducteurs [1], nous avons étudié le gallium, qui n'a jamais fait l'objet d'une étude complète [2], [3]. Nous donnons ici les résultats expérimentaux, réservant à une publication ultérieure leur interprétation théorique.

Le gallium fond vers 30° C, et reste facilement en surfusion, ce qui permet d'obtenir aisément d'assez gros monocristaux. Ceux-ci appartiennent au système orthorhombique et se présentent généralement sous la forme de troncs de pyramides à base carrée, l'axe c étant l'axe de la pyramide, et les axes a et b étant les diagonales de la base (les paramètres a et b diffèrent de moins de 0,2 %).

Sur une série de monocristaux, de poids variant entre 1 et 8 dg, nous avons procédé aux mesures suivantes :

A. *Mesure directe des trois susceptibilités principales* χ_a, χ_b, χ_c. — On place un petit cristal sur une balance de Weiss et l'on oriente successivement ses trois axes principaux suivant le champ. La précision est assez faible, car il difficile de repérer exactement les directions des axes sur un petit cristal.

B. *Mesure des anisotropies* $\chi_a - \chi_b$ et $\chi_c - \chi_a$ *à la température ordinaire et à la température de l'azote liquide, par la méthode de Krishnan* [4]. — Cette méthode permet d'évaluer à 1 % près le rapport de l'anisotropie mesurée à celle du cristal de dibenzyle prise comme valeur de référence. Le tableau donne nos résultats [5] comparés à ceux de Shœnberg [3].

C. *Détermination des courbes de variation relative, en fonction de la température, de* χ_a *et* χ_c. — On suspend le cristal parallèlement à son axe b ou à son axe a (de sorte que l'axe a ou c respectivement s'oriente spontanément dans la direction du champ magnétique) sur une balance, spécialement adaptée [6] a la mesure, à température variable, des susceptibilités (méthode de Faraday).

---

(1) A. Marchand, *Comptes rendus*, **239**, 1954, p. 1609.

(2) Owen, *Ann. der Physik*, **37**, 1912, p. 657.

(3) D. Shœnberg, *Phil. Trans. Roy. Soc.* London, A **245**, 1952, p. 1.

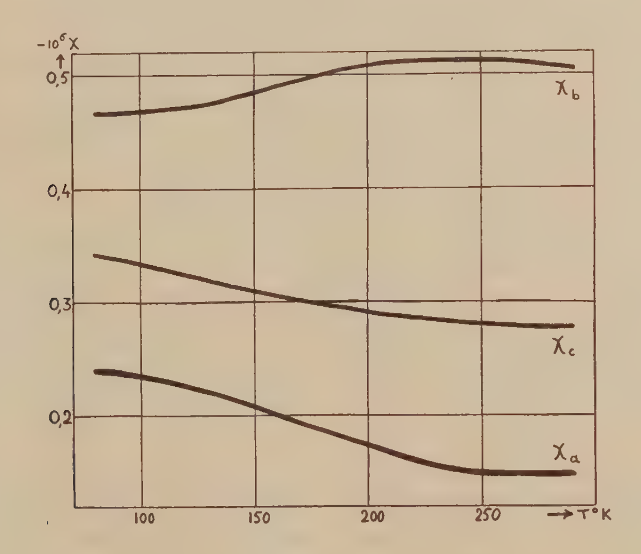
(4) K. S. Krishnan et S. Banerjee, *Trans. Roy. Soc.* London, A **234**, 1935, p. 265.

(5) Nos résultats ont été calculés en prenant la $\Delta\chi_D = 80,6.10^{-6}$ donnée pour l'anisotropie moléculaire du cristal de dibenzyle par K. Lonsdale. Toutefois des mesures récentes et non encore publiées de N. Lumbroso donnent la valeur légèrement différente $\Delta\chi_D = 83,4.10^{-6}$. On passe facilement des résultats calculés à partir de $\Delta\chi_D = 80,6.10^{-6}$ aux valeurs calculées à partir de $\Delta\chi_D = 83,4.10^{-6}$.

(6) J. Hoarau, *Thèse*, 1954.

D. *Mesure du rapport* χ_b/χ_a *et détermination de la courbe de variation de* χ_b *avec la température.* — On colle l'un contre l'autre deux cristaux, 1 et 2, de masses m_1 et m_2 ($m_1 > m_2$), leurs axes c coïncidant, et l'axe b_1 du cristal 1 coïncidant avec l'axe a_2 du cristal 2 (et réciproquement). L'ensemble est placé sur la balance précédemment utilisée, et s'oriente spontanément dans le champ magnétique de façon à ce que les axes a_1 et b_2 soient parallèles au champ. Connaissant par une mesure préalable la force qui s'exerce sur le cristal 1 seul, on déduit, de la mesure sur l'ensemble, la force s'exerçant sur le cristal 2; d'où la susceptibilité χ_b et sa variation en fonction de la température, ainsi que le rapport χ_b/χ_a.

E. *Mesure de la susceptibilité spécifique moyenne* $\bar{\chi}$ à température ordinaire sur du gallium pulvérisé. Cette mesure conduit à une valeur mal définie et peu reproductible de $\bar{\chi}$, comprise entre $-0,26.10^{-6}$ et $-0,28.10^{-6}$, qui est de plus en assez mauvais accord avec les valeurs de χ_a, χ_b et χ_c déterminées à partir des mesures précédentes. Les altérations structurales liées à la pulvérisation du cristal peuvent être cause de cette modification de la susceptibilité, comme il a été montré pour d'autres métaux.



Nous avons également mesuré la susceptibilité du gallium liquide à 40° C et obtenu $\chi_{\text{Liq}} = (+0,036 \pm 0,006).10^{-6}$. Le gallium liquide est donc très légèrement paramagnétique à 40° C.

Résultats. — Les mesures B et D permettent de déterminer avec précision les susceptibilités χ_a, χ_b, χ_c. Le tableau indique les valeurs de χ_a, χ_b et χ_c à 80° K et 290° K ([5]), ainsi que les valeurs de $\bar{\chi}$ que l'on calcule par la formule $\bar{\chi} = (1/3)(\chi_a + \chi_b + \chi_c)$. Ces valeurs sont en bon accord avec les résultats des

mesures A et C. La figure représente les courbes de variation de χ_a, χ_b et χ_c en fonction de la température.

$10^6\chi$.	80° K.	290° K.	Résultats de Shœnberg [3]. 80° K.	Résultats de Shœnberg [3]. 290° K.
$10^6(\chi_b-\chi_a)$...	0,227 ± 0,0005	0,356 ± 0,003	0,211 à 0,217	0,34 à 0,35
$10^6(\chi_c-\chi_a)$...	0,1035 ± 0,001	0,128 ± 0,0005	0,099	0,125
$-10^6\chi_a$........	0,240 ± 0,008	0,150 ± 0,005	–	–
$-10^6\chi_b$........	0,467 ± 0,007	0,506 ± 0,008	–	–
$-10^6\chi_c$........	0,343 ± 0,007	0,278 ± 0,006	–	–
$-10^6\overline{\chi}$.........	0,350	0,311		

MAGNÉTISME. — *Évolution à basse température du champ coercitif du nickel divisé*. Note (*) de M. **Louis Weil**, transmise par M. Louis Néel.

Le champ coercitif des poudres de nickel obtenues par réduction est, comme on sait [*voir* par exemple [1]] commandé par les rotations de l'aimantation des grains et donc donné par une formule en K/J, où K est la constante d'anisotropie et J l'aimantation, dans toute la mesure où les grains constituent des domaines élémentaires. S'ils sont trop gros, ils contiennent des parois et il faut tenir compte de celles-ci [2]. Quand la température varie, K varie considérablement et la répartition des parois ou la disposition des germes qui leur donnent naissance se modifie. On conçoit par analogie avec ce qui a été dit sur le traînage [3] que ces modifications ne sont pas instantanées.

Nous avons effectivement trouvé que, lorsqu'on refroidit un échantillon de poudre de nickel obtenu par réduction de formiate dans l'hydrogène, à des températures inférieures à l'ambiante, puis qu'on mesure à plusieurs reprises le champ coercitif, en resaturant, évidemment, pour chaque mesure, on obtient des valeurs décroissantes, pouvant être de 1/3 inférieures à la valeur initiale quand on opère dans la neige carbonique, mais de quelques pour-cent seulement à 77° K et de quelques millièmes seulement à 20° K.

Nous avons étudié, dans ce qui suit, l'influence d'un champ magnétique extérieur appliqué pendant tout ou partie de l'intervalle entre les mesures, et d'autre part, l'influence de l'histoire thermique.

Les figures 1 et 2 montrent que, refroidis sous champ ou à l'état désaimanté, placés dans un champ saturant ou dans un champ inverse dans l'intervalle des mesures, les échantillons présentent une évolution tout à

(*) Séance du 25 juillet 1955.

(1) L. Weil, *J. Phys. Rad.*, 12, 1951, p. 437.

(2) L. Néel, *Advances in Physics*, 4, 1955, p. 191.

(3) L. Néel, *J. Phys. Rad.*, 12, 1951, p. 339.

fait similaire. Une expérience complémentaire nous a permis d'éliminer définitivement l'influence de l'état d'aimantation entre les mesures ou au cours du refroidissement. Nous avons préparé un échantillon de nickel en veillant soigneusement à le tenir à l'abri de tout champ magnétique important et l'avons séparé en deux parties. L'une a été immergée dans la neige carbonique pendant 7 h avant toute mesure : $H_c = 146$ Oe au bout de ce temps. L'autre a été mesurée immédiatement après immersion, maintenue entre les mesures sous un champ de 1000 Oe et nous avons vu son champ coercitif passer de 195 à 149 au bout de 2 h, à 147 au bout de 4 h, etc., bref, prendre, au bout d'un temps comparable, le même champ coercitif que l'échantillon vierge. Nos saturations ont été faites à 2100 Oe : M. Pauthenet a vérifié que les phénomènes sont semblables si l'on sature à 20 000 Oe.

Si le champ magnétique est sans influence, l'histoire thermique des échantillons joue par contre un rôle considérable. Les figures 3 et 4 sont

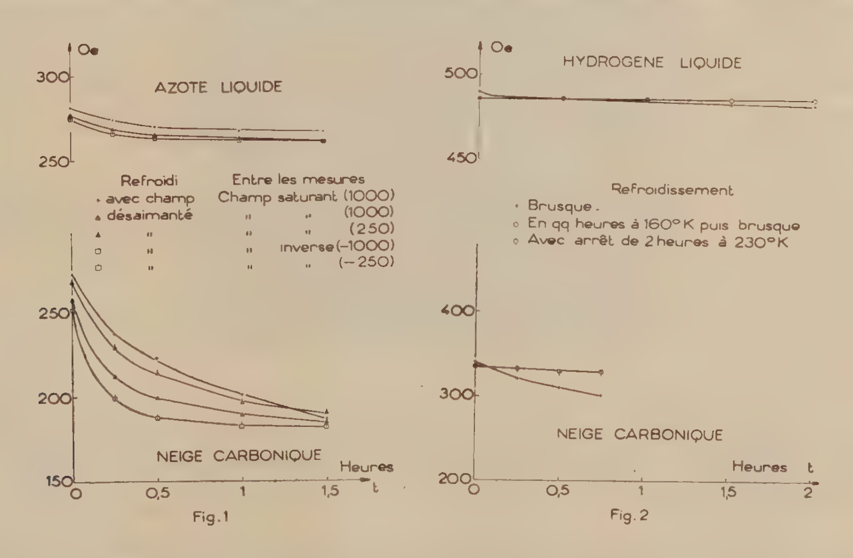


Fig. 1 Fig. 2

relatives à diverses lois de refroidissement pour aller à 194 et à 20° K. Tel autre échantillon, refroidi en une demi-journée à 194° K, puis trempé dans l'azote liquide a passé de 445 à 427 en 1 h pour atteindre 410 au bout de 70 jours alors que la première mesure, dans un refroidissement brusque, donnait déjà 407 et qu'on avait 395 au bout de 1 h.

Même au bout de plusieurs mois, les champs coercitifs continuent de varier : il n'est donc pas possible de décider si la loi de refroidissement agit sur la valeur ou uniquement sur la vitesse de variation du champ coercitif.

Signalons d'ailleurs que la transformation subie à basse température

persiste au réchauffage. Tel échantillon qui, dans un refroidissement simple à la neige carbonique, passe de 251 à 165 en 8 jours, peut, après un séjour à 77° K de 8 jours avoir à l'immersion dans la neige carbonique un champ coercitif de 176 Oe qui tombe à 153,5 au bout d'un jour.

Enfin, au retour à l'ambiante, un abaissement de quelques pour-cent du champ coercitif persiste après un cycle à basse température : il devient de l'ordre des erreurs de mesure au bout de temps de l'ordre de la journée.

Notons que l'évolution signalée est distincte du traînage qu'on observerait sans resaturer. Ce traînage est important pour les échantillons étudiés. On peut, en mesurant l'évolution de l'aimantation dans un champ voisin du champ coercitif et admettant une perméabilité constante, le traduire en variation de H_c. En 30 mn on trouve ainsi pour un échantillon à 194° K que H_c passe de 303 à 276 par traînage mais de 303 à 283 par évolution; à 77° K, H_c passe respectivement de 437 à 419,5 et 429,5.

Enfin, signalons que les phénomènes d'évolution ont été observés pour des nickels obtenus à 320° C et qui, à l'ambiante, ont des H_c de l'ordre de 180, aussi bien que pour des nickels obtenus à 600° C avec 42 Oe à l'ambiante, ainsi que sur une poudre industrielle. L'évolution est par contre, à peine perceptible sur un nickel ex-carbonyle (H_c amb. = 40 Oe) et sur un nickel de Raney.

M. Bertaut a vérifié qu'aucun changement de structure n'était visible aux rayons X. Nous nous sommes assuré que l'élimination d'hydrogène obtenue après traitement sous vide de la poudre, ou une légère oxydation, restait sans influence sensible sur l'évolution.

Nous montrerons dans une prochaine publication que le phénomène d'évolution est commun à un très grand nombre de ferromagnétiques divisés.

RÉSONANCE MAGNÉTIQUE. — *Observation de battements en résonance magnétique électronique*. Note (*) de MM. **Roland Beeler**, **Dominique Roux**, **Georges Béné** et **Richard Extermann**, transmise par M. Jean Cabannes.

Les dispositifs classiques de résonance magnétique comportent en général deux champs magnétiques orthogonaux, le premier constant H_0 fixe la fréquence de Larmor ω_0 des dipôles magnétiques étudiés, l'autre alternatif ou tournant H_1 à une fréquence ω permet d'induire lorsque $\omega = \omega_0$ des transitions entre les niveaux magnétiques dont la dégénérescence a été levée par le champ H_0.

Pratiquement, l'observation se fait en traversant la résonance (par variation de ω ou de H_0) à une vitesse plus ou moins grande. Le passage rapide en résonance magnétique nucléaire a conduit à l'observation de « battements » qui

(*) Séance du 18 juillet 1955.

ont été interprétés par B. Jacobsohn et R. Wangsness [1] à partir des équations de F. Bloch [2]. Le passage rapide n'a encore jamais été observé en résonance magnétique électronique. Il suffit en principe de reproduire les conditions caractéristiques de passage rapide [3], définies par le paramètre p de Jacobsohn et Wangsness que l'on peut écrire (à un facteur numérique de l'ordre de l'unité près, dépendant de la forme de la courbe de résonance).

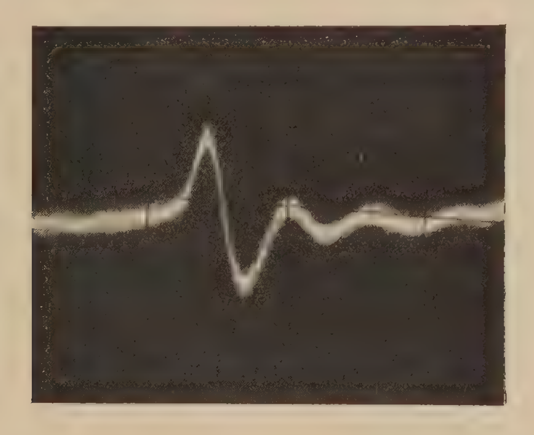
$$p = \left(\frac{1}{\Delta H}\right)\left(\frac{\left(\frac{\partial H_0}{\partial t}\right)_r}{\gamma}\right)^{\frac{1}{2}},$$

dans lequel

ΔH, largeur de la courbe de résonance;

$(\partial H_0/\partial t)_r$, vitesse de passage à la résonance si l'on balaye le champ magnétique;

γ, rapport gyromagnétique des dipôles étudiés.



Le rapport gyromagnétique de l'électron est environ 660 fois plus grand que celui du proton. Pour retrouver la même valeur de p, il est nécessaire de traverser la résonance beaucoup plus vite ou d'utiliser un échantillon ayant une raie beaucoup plus fine que pour la résonance nucléaire conduisant à la même figure de résonance.

Les résonances électroniques extrêmement fines que l'on peut obtenir dans des solutions de métaux alcalins tels que le sodium dans l'ammoniac liquide à la température ordinaire (environ 25 mgauss) [4] conduisent aux conditions de passage rapide, comme un calcul très élémentaire le montre, pour une vitesse de passage de 15 000 gauss/s.

---

(1) *Phys. Rev.*, 73, 1948, p. 942.

(2) *Phys. Rev.*, 70, 1946, p. 460.

(3) G. Béné et R. Extermann, *Archives des Sciences* (Genève), 4, 1951, p. 436.

(4) C. Hutchison et R. Pastor, *J. Chem. Phys.*, 21, 1953, p. 1959

La résonance reproduite sur le cliché a été obtenue à la fréquence de 23 Mc. Le champ constant correspondant étant de 8,2 gauss, nous avons utilisé un champ à air de grande homogénéité.

Pour atteindre la vitesse de passage indiquée, le balayage était réalisé à la fréquence de 2 kc avec une amplitude de 1,1 gauss.

L'appareil de résonance lui-même était un dispositif dérivé du circuit à transitron de Knoebel et Han [5].

M. Schmelzer et ses collaborateurs du Groupe de Synchrotron à Protons (Centre européen de Recherches nucléaires) ont mis à la disposition des auteurs les solutions de Na dans NH_3.

SPECTROSCOPIE HERTZIENNE. — *Alignement dans la vapeur de sodium.* Note [*] de MM. **Jean Margerie**, **Jean Brossel** et **Alfred Kastler**, transmise par M. Jean Cabannes.

L'illumination de la vapeur de sodium par les raies D_1, D_2, polarisées circulairement, provoque l'orientation des atomes. Les résonances magnétiques entre sous-niveaux Zeeman de l'état fondamental ont été observées ; elles permettent de repérer le degré d'orientation [1]. Si l'on remplace la lumière circulaire par de la lumière naturelle se propageant dans la direction du champ magnétique H_0, la concentration des atomes, au lieu de se produire vers les états m positifs ou vers les états m négatifs, s'effectue simultanément vers les états où $|m|$ est la plus élevée (alignement). La méthode peut comporter des avantages : elle permet d'utiliser des intensités lumineuses plus fortes et il n'est pas nécessaire d'avoir à sa disposition d'équipement de polarisation.

Nous avons produit l'alignement de la vapeur de sodium par le procédé précédent. Nous l'avons détecté par observation des résonances magnétiques, le dispositif expérimental étant celui décrit par Barrat et al. [1].

Les caractéristiques suivantes ont été observées :

L'effet est beaucoup plus faible que l'orientation dans les mêmes conditions d'excitation. A la limite, en effet, l'alignement n'est pas complet, (à l'opposé de l'orientation qui peut être théoriquement totale dans les états $m = +2$ ou $m = -2$). En outre les processus provoqués par les raies D_1 et D_2 se contrarient.

La grandeur de l'alignement obtenu dépend de façon critique de la valeur du champ H_0 ; il est très faible pour $H_0 > 40$ gauss [d'où l'échec des tentatives précédentes [1], [2]] et croît rapidement au-dessous de 30 gauss [3].

---

(5) *Rev. Sc. Instr.*, **22**, 1951, p. 904.

(*) Séance du 11 juillet 1955.

(1) J.-P. Barrat, J. Brossel et A. Kastler, *Comptes rendus*, **239**, 1954, p. 1196.

(2) B. Cagnac, J. Brossel et A. Kastler, *Comptes rendus*, **237**, 1953, p. 984.

(3) W. B. Hawkins, *Phys. Rev.*, **98**, 1955, p. 478.

Le rapport des intensités de 2 résonances données varie beaucoup avec H_0.

La caractéristique la plus frappante de «l'alignement» obtenu par pompage optique, est son caractère dyssymétrique ; il n'y a *pas* enrichissement *symétrique* des niveaux extrêmes, la résonance $m \rightarrow m'$ pouvant être très différente de la résonance $-m \rightarrow -m'$.

Ces faits s'expliquent qualitativement très bien si l'on tient compte de la variation des probabilités de transition optique avec H_0, variation provoquée par le découplage des vecteurs I, J. Ce découplage est peu important dans l'état fondamental et dans le niveau $P_{1/2}$ pour les champs inférieurs à 40 gauss. On a donc pris pour D_1 les probabilités de transition en champ faible et pour D_2 (qui est l'agent essentiel d'alignement) on a calculé les probabilités de transition en tenant compte du découplage dans le niveau $P_{3/2}$, pour des valeurs de H_0 de 0, 15, 23, 30, 33 et 46 gauss. On a supposé que les conditions étaient celles de l'excitation des raies larges et l'on a pris le rapport des intensités $D_1 : D_2$ dans la source égal à 1/2.

L'alignement que nous avons observé étant faible, le nombre d'atomes ayant absorbé deux photons en cascade est faible par rapport à celui des atomes qui n'en ont absorbé qu'un seul. L'observation des résonances porte donc essentiellement, dans ce cas, sur des atomes qui ont subi une fois une absorption suivie d'une réémission.

Nous avons donc calculé, avec les hypothèses définies plus haut, (pour les valeurs précédentes de H_0), quelle serait la répartition de population dans l'état fondamental si chaque atome absorbait (et réémettait) un photon.

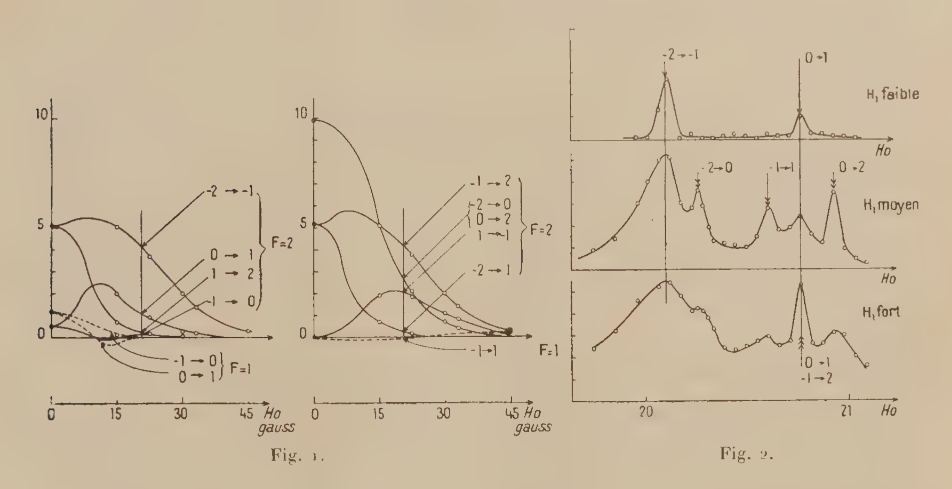


Fig. 1.

Fig. 2.

L'état de polarisation de la lumière réémise à la suite de l'absorption d'un deuxième photon (photon de détection) a été alors obtenu en l'absence, et en présence d'un champ de radiofréquence H_1 induisant la transition $m \rightarrow m'$ (l'intensité de H_1 est supposée suffisante pour égaliser les populations $m \rightarrow m'$).

L'intensité de chacune des résonances s'en déduit. Le résultat du calcul est résumé dans la figure 1 [en abscisses H_0, en ordonnées, l'intensité des résonances des divers types (simples en I_a, multiples en I_b)]. On reconnaît sur ce graphique les caractéristiques précédemment décrites.

Toutes les résonances sont très faibles au-dessus de 40 gauss. Le rapport des intensités des raies $(-1) \rightarrow (+2)$ et $0 \rightarrow 2$ passe de 1 à 3 lorsque H_0 passe de 15 à 30 gauss. La raie $-2 \rightarrow -1$ est cinq fois plus grande que la raie $1 \rightarrow 2$.

La figure 2 montre quelques-unes des résonances obtenues à 20 gauss (trait vertical sur la figure 2) soit 14,47 MHz.

Pour H_1 faible seules les résonances $-2 \rightarrow -1$ et $0 \rightarrow 1$ apparaissent puis, pour H_1 croissant $-2 \rightarrow 0$, $0 \rightarrow 2$, $-1 \rightarrow 1$ apparaissent dans cet ordre et enfin $-1 \rightarrow +2$. Nous n'avons pas pu déceler $-2 \rightarrow +1$, ni la résonance quadruple. C'est là exactement ce que permet de prévoir la figure 1.

A 7,7 MHz, nous avons trouvé que l'intensité de toutes les résonances augmente ($1 \rightarrow 2$ apparaît) sauf celle de $1 \rightarrow -1$ qui diminue. L'accord qualitatif avec le calcul précédent est donc très bon.

ÉLECTRONIQUE INDUSTRIELLE. — *Sur l'emploi de thyratrons dans le réglage direct de la vitesse de moteurs asynchrones d'induction.* Note (*) de MM. **Max Teissie-Solier**, **César Curie** et **Jacques Roux**, transmise par M. Charles Camichel.

Les auteurs présentent un dispositif de réglage de la vitesse des moteurs asynchrones d'induction, équipé à l'aide de redresseurs à gaz et de thyratrons (1) et exposent les résultats qu'ils ont obtenus sur un modèle étudié au laboratoire.

Dans une Note précédente l'un de nous a rappelé le principe du réglage de la vitesse des moteurs asynchrones d'induction et proposé diverses solutions utilisant des redresseurs secs et des machines tournantes de récupération.

Afin d'augmenter le rendement d'ensemble et de supprimer ces machines auxiliaires dont l'une au moins comporte un collecteur, nous avons songé à remplacer : d'une part, les redresseurs secs par un redresseur polyphasé constitué par des redresseurs à gaz; d'autre part, les machines tournantes de récupération par un convertisseur constitué par des thyratrons.

Ce convertisseur est relié, par l'intermédiaire d'un transformateur de rapport convenable, au réseau à courants alternatifs alimentant le primaire

---

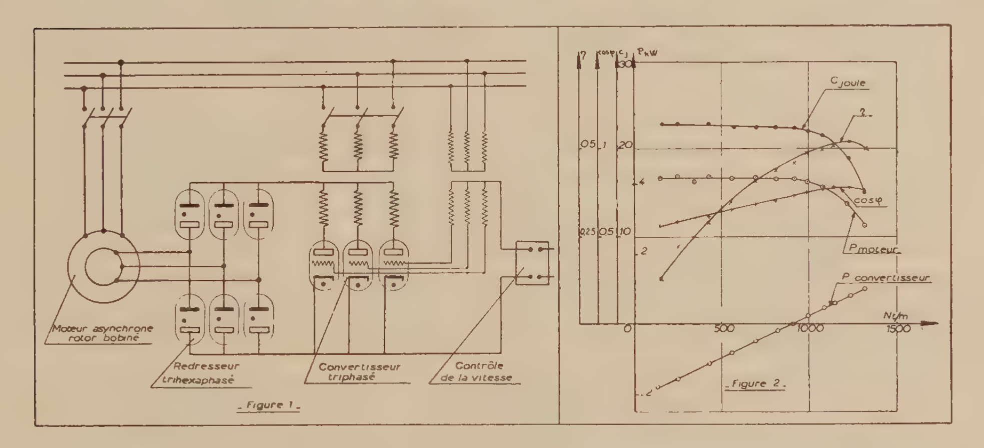
(*) Séance du 25 juillet 1955.

(1) M. Teissie-Solier et C. Curie, *Dispositif électronique de contrôle de vitesse et récupération d'énergie pour moteurs asynchrones d'induction*. Brevet d'invention, demande n° 4003.

du moteur asynchrone M et restitue à ce réseau la puissance de glissement libérée par le secondaire lors des variations de vitesse.

Dans ces conditions, cette puissance de glissement, disponible aux bornes du secondaire de M, sous tension variable, de fréquence également variable est renvoyée au réseau d'alimentation sous tension constante, de fréquence également constante.

Un montage de principe du dispositif proposé est donné figure 1. La variation de vitesse est obtenue par simple action sur le contrôle de la tension de polarisation des grilles des thyratrons équipant le convertisseur. Par suite, le réglage est essentiellement simple et particulièrement



- Figure 1 -

- Figure 2 -

souple, puisque obtenu à l'aide d'un seul potentiomètre agissant sur un circuit de puissance réduite.

A condition de prévoir convenablement les dimensions du moteur M, la variation peut sans difficulté s'étendre de l'arrêt à la vitesse nominale. La récupération peut être effectuée soit en monophasé (cas des faibles puissances), soit en triphasé (cas des puissances moyennes et importantes). Pour les grandes puissances, l'équipement peut être réalisé à l'aide de mutateurs à vapeur de mercure ou d'ignitrons.

Le modèle étudié au laboratoire comprend un moteur asynchrone d'induction à bagues d'une puissance nominale de 2,6 kW à la vitesse de 1440 t/mn. Ses dimensions permettent une marche à vitesse variable : en régime permanent, de 300 à 1440 t/mn et en régime unihoraire de 0 à 300 t/mn.

Les courbes données figure 2 montrent dans les conditions de l'équipement réalisé et pour une marche à courant redressé constant, les variations présentées en fonction de la vitesse par :

a. la puissance absorbée par le primaire du moteur;

b. la puissance traversant le convertisseur;

c. le couple utile sur l'arbre;

d. le rendement global de l'équipement;

e. le facteur de puissance de cet équipement.

Le dispositif proposé et étudié présente les principaux avantages suivants : réglage souple, dans de très larges limites, de la vitesse d'un moteur asynchrone d'induction alimenté directement à partir d'un réseau à courants alternatifs, suppression dans le montage d'ensemble de tout collecteur dynamique et des inconvénients inhérents à la commutation, enfin rendement et facteur de puissance satisfaisants.

LAMES MINCES. — *Étude spectrophotométrique de lames minces transparentes en incidence oblique.* Note (*) de M. **Paul Bousquet**, transmise par M. Jean Cabannes.

Nous avons montré récemment [1] que l'étude spectrophotométrique de lames minces transparentes (cryolithe), au voisinage de l'incidence brewstérienne i_B sur la surface air-lame, conduisait à des résultats qui ne s'accordaient pas avec l'hypothèse que l'on a affaire à une lame homogène. Nous avons été amené à émettre l'idée qu'on pouvait expliquer les résultats observés en admettant la présence d'une couche superficielle d'indice différent sur l'intersurface air-cryolithe.

Nous avons complété ces résultats en faisant l'étude spectrophométrique de lames minces de cryolithe et de fluorure de calcium, sous des incidences variant régulièrement de 0° à 70° environ. Pour chacun des angles d'incidence utilisés, nous avons tracé les courbes donnant les facteurs de réflexion $R_\perp$ et $R_{\parallel}$ de la lame en fonction de la longueur d'onde ($R_\perp$ et $R_{\parallel}$ concernant respectivement le cas où la vibration lumineuse est perpendiculaire et parallèle au plan d'incidence).

Dans l'hypothèse d'une simple lame homogène et isotrope, les positions dans le spectre des maxima ou minima du facteur de réflexion devraient coïncider pour les deux directions de vibration. En effet, le chemin optique dans la lame $n_1 d_1 \cos i_1$ est alors le même quelle que soit la direction de polarisation de la lumière (n_1 désigne l'indice de la lame, d_1 son épaisseur et i_1 l'angle de réfraction dans la lame).

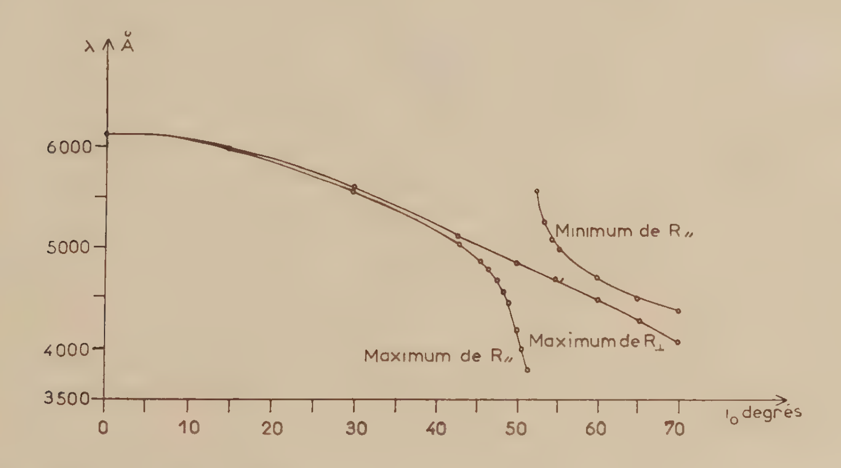
L'expérience montre que les maxima ou minima de $R_\perp$ et de $R_{\parallel}$ ne se produisent en réalité jamais pour les mêmes longueurs d'onde. La figure ci-contre, relative à une lame de fluorure de calcium, illustre les résultats obtenus. Elle montre que, pour la composante perpendiculaire, la position dans le spectre d'un maximum de $R_\perp$ se déplace progressivement vers les courtes longueurs

(*) Séance du 25 juillet 1955.

(1) *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 2502.

d'onde à mesure que l'angle d'incidence i_0 dans l'air croît ; ceci est normal car alors $n_1\, d_1 \cos i_1$ diminue. Le maximum correspondant de $R_{\parallel}$ est confondu avec celui de R_T pour les faibles incidences, puis s'en écarte progressivement à mesure que i_0 augmente et le maximum de $R_{\parallel}$ a lieu pour des longueurs d'onde plus courtes que le maximum de $R_{\perp}$.

Lorsqu'on dépasse 45°, le maximum de $R_{\parallel}$ se déplace rapidement vers les courtes longueurs d'onde, en s'écartant de plus en plus du maximum de $R_{\perp}$; en même temps, le minimum de $R_{\parallel}$ le plus voisin, du côté des grandes longueurs d'onde, en se déplaçant lui aussi vers les courtes longueurs d'onde se rapproche rapidement du maximum de $R_{\perp}$. Ce phénomène est celui que nous avons déjà signalé pour la cryolithe (1) au passage par l'incidence



brewstérienne i_B. Il se produit donc de façon analogue pour le fluorure de calcium ; il faut cependant noter que le déplacement des maxima et minima en fonction de i_0 est ici bien moins rapide que pour la cryolithe ; peut-être ceci est-il le signe de l'existence d'une couche superficielle plus épaisse ?

Au-delà de 55°, et jusque vers 70°, il subsiste entre le maximum de $R_{\perp}$ et le minimum de $R_{\parallel}$ un écart de l'ordre de 250 à 300 Å.

Dans l'intervalle angulaire étudié, de 0° à 70°, il n'y a donc jamais coïncidence entre les positions dans le spectre des maxima ou minima de $R_{\perp}$ et ceux correspondants de $R_{\parallel}$. Ces écarts en longueurs d'onde $\Delta\lambda$ traduisent le fait que le chemin optique dans la lame, $n_1\, d_1 \cos i_1$, est différent pour les deux directions de vibration. Une simple différence d'indice, c'est-à-dire une anisotropie de la lame, est insuffisante pour expliquer ce phénomène, et en particulier le fait que l'écart $\Delta\lambda$ est de sens contraire suivant qu'on considère des angles d'incidence inférieurs ou supérieurs à i_B. Il est par contre possible que l'hypothèse de l'existence d'une couche superficielle à l'interface air-lame, qu'on a déjà émise pour expliquer les phénomènes au voisinage de l'incidence

brewstérienne, et peut-être d'une autre couche de transition à l'interface lame-support, permette d'expliquer l'ensemble des faits expérimentaux que nous venons de résumer.

RAYONS X. — *Chambre de diffraction de rayons X pour étude des liquides aux températures élevées.* Note (*) de M. **Jerzy (Georges) Zarzycki**, présentée par M. Pierre Chevenard.

La chambre de diffraction décrite dans la présente Note permet l'étude des échantillons à *l'état liquide*, à des températures allant jusqu'à 1600° C.

A. *Résistance porte-échantillon.* — L'échantillon est essentiellement constitué par une mince pellicule liquide maintenue par les forces de capillarité dans la fente d'une lame métallique horizontale. Celle-ci est en alliage Pt-Rh à 20 % Rh; alimentée en courant basse tension, elle sert simultanément de porte-échantillon et de résistance de chauffage.

La température de l'échantillon est déterminée par calibrage avec des substances à points de fusion connus (sels fondus).

B. *Chambre de diffraction.* — La chambre de diffraction est du type à focalisation; elle travaille avec un monochromateur à quartz courbe dans un montage *par transmission* sous incidence normale.

(Le pinceau de rayons X sortant du monochromateur traverse verticalement l'échantillon liquide, ce montage exige donc un tube de rayons X placé spécialement sous un angle convenable.)

La chambre comporte une partie centrale formant écran d'eau sur lequel coulisse la cassette porte-film munie de repères pour des poses successives sur un même film.

Un système de réglage assure le déplacement de la résistance porte-échantillon relativement à la chambre. Un repérage par visée optique permet d'amener l'échantillon à être constamment tangent à la génératrice du cylindre matérialisé par le film.

C. *Compteur Geiger-Müller.* — Un compteur de Geiger-Müller est placé sur le trajet du faisceau directement transmis, derrière le collimateur de sortie de la chambre.

Ce compteur, relié à un système intégrateur-enregistreur permet à la fois :

a. d'évaluer le coefficient de transmission global sous incidence normale de l'échantillon liquide dans les conditions mêmes de l'expérience. Ceci

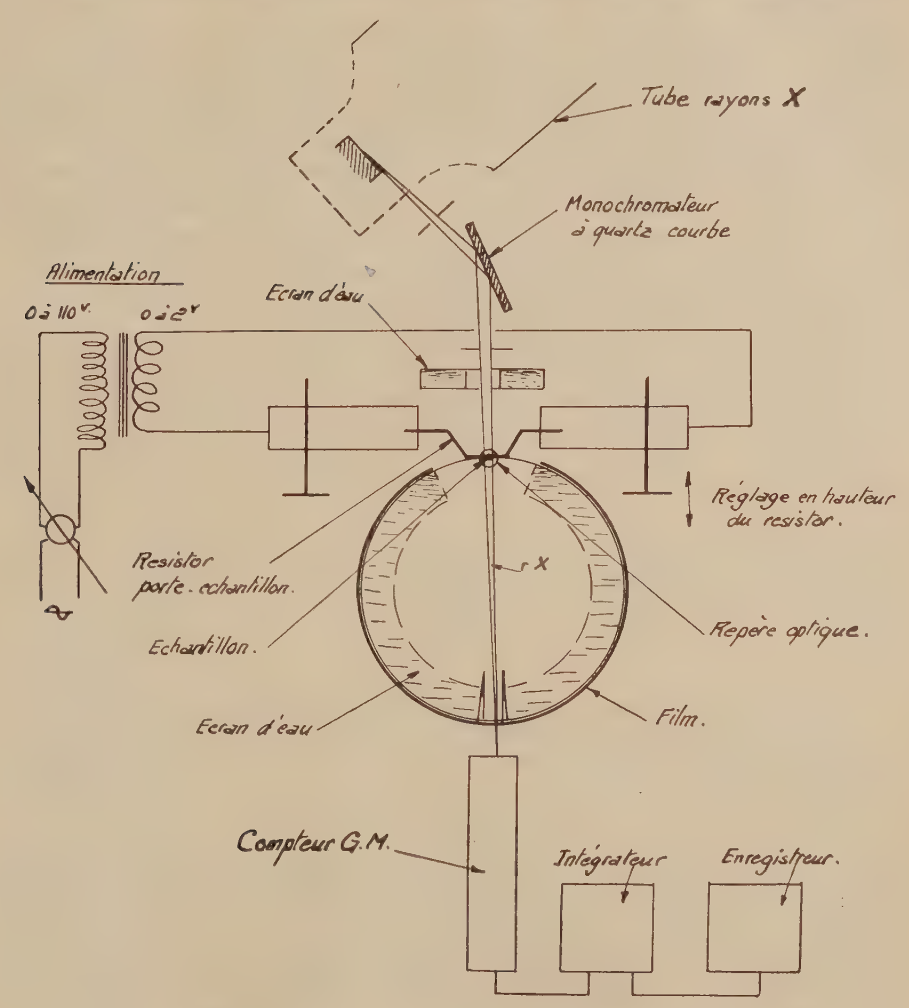
---

(*) Séance du 25 juillet 1955.

fournit des données pour le calcul de la *correction d'absorption* dans l'échantillon.

b. de comparer les « doses » reçues par le film lors des différentes poses.

En particulier, en prenant successivement une pose normale et une pose « à blanc », sans échantillon, la connaissance des doses correspondantes



Chambre de diffraction de rayons X pour études des liquides aux températures élevées.

ainsi que du coefficient d'absorption permet d'effectuer la *correction de diffusion due à l'air* autour du faisceau central.

Ce montage est actuellement utilisé, dans un laboratoire consacré à des recherches sur le Verre, pour l'étude systématique des formateurs de réseau vitreux aux très hautes températures.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Sur un dispositif de sommation électronique sur deux canaux permettant la détection de paires dans un fond de particules parasites. Application à la raie monopolaire de l'oxygène* 16. Note (*) de MM. **Serge Gorodetzky, Raymond Armbruster, Pierre Chevallier, André Gallmann** et **Robert Manquenouille**, présentée par M. Louis de Broglie.

Dans une Publication précédente [1] nous avions indiqué avoir en préparation des expériences dans lesquelles en plus de la corrélation angulaire des électrons de paires se trouve mesurée pour chaque événement l'énergie totale de la paire (par addition des énergies des électrons positifs et négatifs).

Ce dispositif permet de vérifier pour la paire si elle est bien attribuable à un rayonnement γ déterminé. Nous avons maintenant réalisé ce dispositif dont le fonctionnement donne toute satisfaction.

Le schéma de principe est donné à la figure 1.

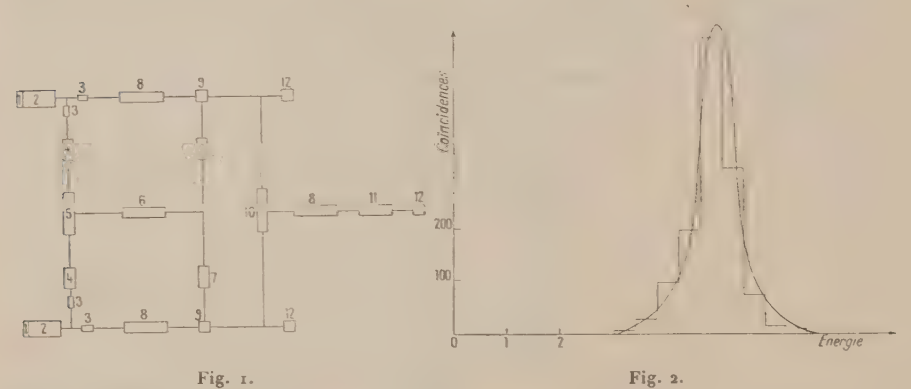


Fig. 1. Fig. 2.

1, cristal d'anthracène; 2, photomultiplicateur 6232 R. C. A.; 3, cathode follower; 4, amplificateur 100 Mc; 5, Garwin $\tau = 2.10^{-8}$ s; 6, amplificateur 2 Mc; 7, univibrateur; 8, amplificateur linéaire 1 Mc; 9, porte; 10, addition; 11, analyseur; 12, échelle.

Les deux électrons de paires attaquent respectivement un cristal d'anthracène vu par un photomultiplicateur 6342 R. C. A. Cet ensemble est mis en coïncidence avec un temps de résolution de 2.10^{-8} s. Les impulsions de coïncidence sont ensuite amplifiées.

D'autre part, les impulsions des canaux latéraux après amplification proportionnelle arrivent chacune sur une porte [2] normalement verrouillée et qui n'est ouverte que par la coïncidence rapide centrale.

(*) Séance du 27 juin 1955.

(1) S. Gorodetzky, R. Armbruster, P. Chevallier et A. Gallmann, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1623.

(2) Les portes ont été réalisées d'après l'excellent dispositif de MM. Langevin, G. Allard et C. Corbe, *J. Phys. Rad.*, 14, 1953, p. 691.

Ainsi dans la suite des canaux latéraux après les portes ne passent que des impulsions dues à des paires (coïncidences). On peut alors analyser les impulsions isolées en ce qui concerne leur amplitude.

Ensuite se trouve un dispositif d'addition des impulsions des deux canaux latéraux suivi d'un amplificateur proportionnel, d'analyseurs et d'échelles.

Finalement sur le dispositif de comptage on ne compte que les coïncidences correspondant à une énergie totale bien déterminée des deux électrons.

Ce dispositif a été appliqué à l'observation de la raie monopolaire de paire de l'oxygène 16 (passage du niveau excité 6,05 MeV O^+ au niveau fondamental O^+).

Cette raie se présente sous la forme ci-contre (*fig.* 2).

La résolution est de 14 %.

Cette résolution doit être considérée comme bonne, surtout pour une première expérience. Il s'agit en effet, non de photons, mais d'électrons tombant sur un cristal d'anthracène. Par là même, la résolution est quelque peu limitée. Nous comptons cependant dans un avenir proche améliorer encore la résolution. Dans une Publication ultérieure nous indiquons les résultats obtenus avec cette méthode.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude de l'onctuosité des lubrifiants en présence du chlorure de méthyle, en fonction des constantes diélectriques et à des pressions variées.* Note (*) de MM. **Grégoire Volovick** et **Flavien Lazarre**, transmise par M. René Thiry.

Étude des variations de l'onctuosité des lubrifiants [$\varphi = (F - f)/F$] à différentes pressions en présence d'un milieu gazeux constitué par du chlorure de méthyle (CH_3Cl). Variation de l'onctuosité en fonction des constantes diélectriques du couple gaz-huile.

Dans le présent travail sur la variation de l'onctuosité des huiles de graissage pour les machines frigorifiques (1), (2), (3), (4), (5) nous avons étudié comment varie cette onctuosité φ à différentes pressions (p) du gaz frigorigène chlorure de méthyle (CH_3Cl). L'un des facteurs agissant sur l'onctuosité étant le moment électrique du lubrifiant qui baigne les pièces

---

(*) Séance du 25 juillet 1955.

(1) *Voir* G. Volovick, *Groupement Français pour le développement des recherches aéronautiques*, Note technique n° 23.

(2) *Comptes rendus*, **227**, 1948, p. 1354.

(3) *Comptes rendus*, **234**, 1952, p. 916.

(4) *Comptes rendus*, **237**, 1953, p. 459.

(5) *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 302.

mobiles, nous avons essayé de voir comment φ varie en fonction du pouvoir inducteur spécifique du couple huile + gaz frigorigène.

Les mesures des constantes diélectriques du couple huile — gaz frigorigène ont été faites par la méthode de pont en courant alternatif décrite dans la Note précédente ([5]).

Les mesures des constantes diélectriques du gaz CH_3Cl ont été faites avec un G. Meter type 192 A de la Boonton Radio-Corporation dont le principe est celui d'un circuit résonant parfaitement stabilisé dans lequel on substitue, aux impédances à mesurer, des impédances étalonnées, d'où détermination de la conductance et de la capacité.

L'échelle de capacité couvre 100 mμF permettant une précision de lecture de 2.10^{-2} mμF.

Les résultats sont donnés dans les tableaux ci-dessous pour différentes pressions.

Pressions (Atm abs).	t° C.	Temps (mn).	Constantes diélectriques. Huile Azote.	CH_3Cl.	CH_3Cl+huile.	Onctuosités. Huile+Air.	Huile +CH_3Cl.
1	20	720 à 900	2,274	1,0151	2,282	0,310	0,280
2	–	–	–	1,0171	2,550	–	0,280
3	–	–	–	1,0252	3,071	–	0,250
4	–	–	–	1,0375	4,532	–	0,200
5	–	–	–	1,0521	5,640	0,295	0,150

Nous donnons aussi les constantes diélectriques pour le lubrifiant, CH_3Cl, et pour le couple lubrifiant + gaz aux mêmes pressions.

Dans la courbe (*fig.* 1) nous donnons les variations de la constante diélectrique ε en fonction du temps t à différentes pressions p du couple

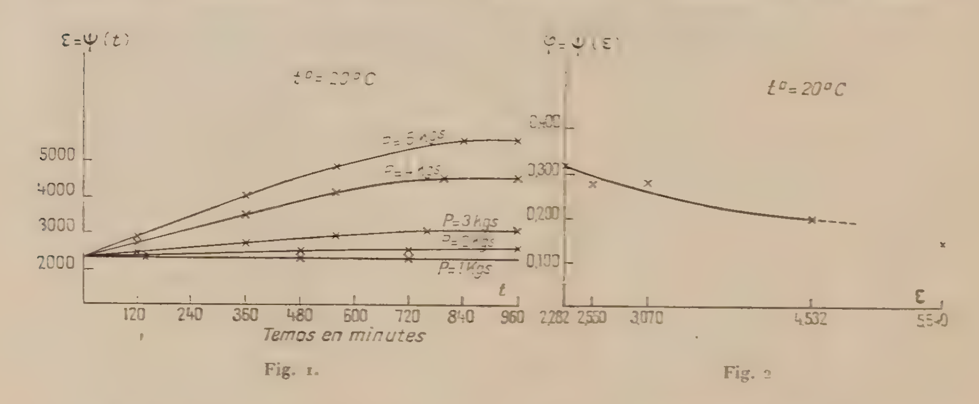


Fig. 1. Fig. 2

huile + gaz. Les variations des constantes diélectriques huile + CH_3Cl étant dues à la quantité du gaz qui se dissout et l'équilibre mettant un certain temps à s'établir, il en résulte qu'on n'obtient la valeur finale ε

qu'au bout d'un temps assez long allant de 10 à 14 h suivant les pressions du gaz.

Par la courbe (*fig.* 2), nous donnons les variations de l'onctuosité du même lubrifiant en fonction de ε jusqu'à 4,500 atm absolues.

Nous réservons pour plus tard de donner l'interprétation du phénomène qui se présente dans le cas particulier des pressions à partir de $p = 4{,}600$ atm absolues, proches de la tension de vapeur du CH_3Cl qui, à la température de 20° C, est de 4,993 atm absolues.

Remarque. — Il faut noter ici que c'est l'onctuosité limite que nous avons portée sur l'ordonnée. En réalité [3] pour chaque pression, l'onctuosité décroît en passant par plusieurs paliers provisoires pour enfin aboutir au palier définitif au bout de 6 à 10 h. Le phénomène est irréversible.

Conclusion. — Comme dans le cas du CF_2Cl_2, φ varie en présence du CH_3Cl dont la molécule contient du chlore, gaz électronégatif et qui, par conséquent, possède une certaine affinité pour les métaux, affinité liée au moment électrique de la molécule et par suite à ε, tandis que φ ne varie pas avec l'azote à la même pression. C'est pour cette raison que la courbe de φ, en fonction de ε, montre qu'à mesure que croît p, c'est-à-dire la quantité du gaz dissous, φ diminue et que la décroissance qui, en présence d'air est de l'ordre de 5 %, s'élève à 51,6 % environ avec le CH_3Cl.

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Sur la catalyse acide de l'hydrolyse de l'anhydride acétique dans l'acide acétique.* Note (*) de M. **Théophile Yvernault**, transmise par M. Paul Pascal.

Dans l'acide acétique, la catalyse de cette hydrolyse par les acides sulfurique et perchlorique n'est pas reliée de façon simple à la fonction H_0 de Hammet, contrairement à ce qui se passe dans l'eau. On explique les résultats en milieu acétique par une catalyse par les molécules non ionisées du catalyseur, avec formation réversible de sulfate ou de perchlorate d'acétyle, et par la fixation par l'eau d'une partie du catalyseur, pour donner un produit sans action catalytique appréciable.

L'hydrolyse de l'anhydride acétique AC_2O dans l'acide acétique comme solvant, étudiée par dosage de l'eau au moyen du réactif de Karl Fischer, est très lente en absence de catalyseur. La catalyse par les acides perchlorique et sulfurique, très forte, est sensiblement proportionnelle aux concentrations moléculaires c en catalyseur et y en anhydride, et elle varie en sens inverse de la concentration x en eau [1]. Lorsque x et y sont voisins de 0,5 moles/l, ces deux acides ont un pouvoir catalytique moléculaire identique, mais si x est

---

(*) Séance du 18 juillet 1955.

[1] T. Yvernault, *Thèse*, Strasbourg 1954; *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 167.

plus petit, c'est SO_4H_2 qui catalyse le plus, d'après les résultats rapportés dans cette Note, bien que ce soit l'acide le plus faible du point de vue de la conductibilité et de la colorimétrie (²).

S'il s'agissait d'une catalyse ionique, les deux acides se comportant comme des monoacides forts, la vitesse V serait proportionnelle à la fonction h_0 de Hammet, c'est-à-dire au rapport r de la forme incolore à la forme colorée d'un indicateur monobasique. Il n'en est rien, comme le montre le tableau suivant représentant r et V mesurés sur les mêmes solutions à 20°, l'indicateur étant la N-N-diméthylparanitraniline 0,000047 M ($\lambda = 0{,}388\ \mu$).

	ClO_4H 0,000193 M.		SO_4H_2 0,000203 M.	
$x = y$.	V (mole/l mn).	r.	V.	r.
0,5	0,00190	0,62	0,00234	0,25
0,3	0,00150	1,50	0,00203	0,50
0,1	0,00073	5,40	0,00118	1,02

Par contre la cinétique s'explique bien par une catalyse prépondérante par ClO_4H (ou SO_4H_2) moléculaire, avec formation intermédiaire réversible de ClO_4AC et association du catalyseur et de l'eau :

$$ClO_4H + AC_2O \leftrightarrows ClO_4AC + ACOH,$$

$$ClO_4AC + H_2O \rightarrow ClO_4H + ACOH$$

$$(ClO_4H,\ H_2O) = \lambda\,(ClO_4H)\,(H_2O).$$

En négligeant l'ionisation, on en déduit, c étant beaucoup plus petit que x et y :

$$(1)\qquad \frac{cy}{V'} = \frac{1}{k_2}\,\frac{y}{x} + \frac{k'}{kk_2}\,\frac{1}{x} + \left(\frac{\lambda k'}{kk_2} + \frac{1}{k}\right) + \frac{\lambda}{k}\,x$$

(V' est égal à la vitesse mesurée moins la vitesse spontanée).

Les graphiques représentent cy/V' en fonction de x à 25° et à 17°, c étant voisin de 0,0003 M et V' étant exprimé en moles par litre et minute.

La position des points n'étant pas modifiée de façon significative lorsque y/x varie (ce rapport a varié de 0,4 à 2), il en résulte que k_2 est très grand, supérieur à 10 000, et l'on va calculer les autres coefficients en admettant que y/k_2x est nul.

SO_4H_2. — Les courbes sont presque des droites, on peut donc poser $k' = 0$ et on trouve alors : $k = 141$ et $\lambda = 4{,}08$ à 25°, $k = 73{,}4$ et $\lambda = 4{,}85$ à 17°. La valeur de λ est très voisine de la valeur 4,16 obtenue colorimétriquement par T. L. Smith et J. H. Elliot (²) et la chaleur d'association correspondante, 3,7 kcal, déduite des valeurs à 17° et à 25°, est compatible avec une liaison par

(²) T. L. Smith et J. H. Elliot, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 3566.

pont d'hydrogène; ce serait la différence entre les chaleurs d'association de l'eau avec SO_4H_2 et avec le solvant ACOH.

Pour la deuxième série à 17° qui correspond à un stock de solvant différent k, λ et V' sont légèrement plus petits, ce qui peut être dû à une trace d'impureté.

ClO_4H. — k' n'est plus négligeable, et en prenant trois points sur la courbe on peut calculer λ, k et k'/k_2. De très faibles variations de l'ordonnée, compatibles avec l'erreur expérimentale de quelques pour cent sur V' et les variations vraisemblables des coefficients en fonction du milieu, entraînent des écarts considérable sur ces quantités, qui ne sont donc déterminées que de façon très imprécise. A partir des valeurs suivantes de cy/V' : 0,0322 pour $x = 0,03$,

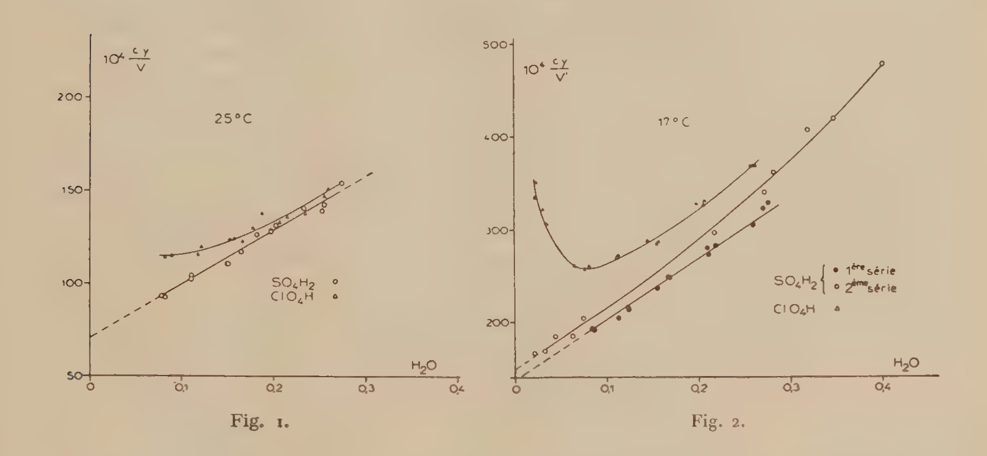


Fig. 1. Fig. 2.

0,0268 pour $x = 0,10$ et 0,0351 pour $x = 0,25$, on trouve $\lambda = 26$ (27,8 d'après Smith et Elliot), $k = 354$ et $k'/k_2 = 0,16$.

Ainsi λ et k sont plus grands pour ClO_4H, et k' est beaucoup plus grand, puisqu'il intervient dans la cinétique ; la catalyse par SO_4H_2 pourrait s'expliquer par une hydrolyse rapide des ions AC^+ formés par l'action de SO_4H_2 moléculaire sur AC_2O, tandis que dans le cas de ClO_4H il est indispensable de faire intervenir la formation réversible de ClO_4AC.

En définitive, dans l'acide acétique presque pur, l'acidité de SO_4H_2 et de ClO_4H peut se manifester par association par pont d'hydrogène et par dissociation, l'association jouant un rôle prépondérant dans l'hydrolyse de AC_2O. Par contre dans un milieu plus basique et plus ionisant tel que l'eau, la catalyse de cette hydrolyse est ionique et la vitesse est en première approximation proportionnelle à h_0 (3), l'action spécifique du catalyseur étant environ 1 000 fois plus faible que dans l'acide acétique.

---

(3) V. Gold et J. Hilton, *J. Chem. Soc.*, 1955, p. 843.

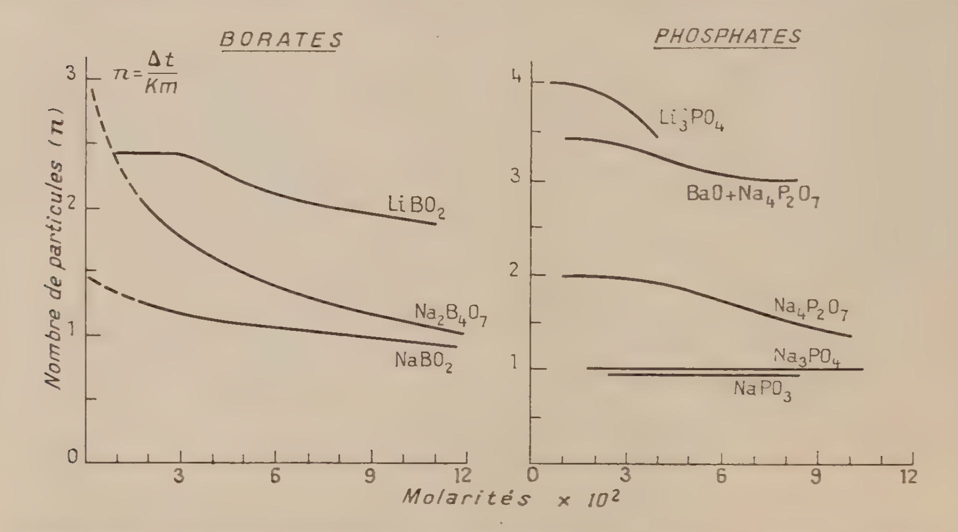
CRYOMÉTRIE. — *Cryométrie des borates et phosphates dans le chlorure de sodium fondu.* Note (*) de M. **Jonas Harrison**, transmise par M. Eugène Darmois.

Les résultats obtenus avec des borates indiquent au moins une dissociation partielle de l'ion BO_2^- et une dissociation probable de l'ion $B_4O_7^=$ en $2B_2O_3$ et $O^=$. Quant à la dissociation du radical $P_2O_7^{-4}$, il existe plusieurs possibilités.

Ce travail fait suite à la cryométrie des oxydes et chlorures dans le chlorure de sodium [1].

1. La cryométrie des borates offre les indications suivantes :

a. $NaBO_2$ et $LiBO_2$ s'ionisent respectivement en plus d'une et de deux particules, indiquant par là que l'ion BO_2^- se dissocie partiellement. La dissociation est due soit à la mauvaise coupure de l'ion BO_2^- en xBO^+ et $yO^=$ soit à une association entre les ions chlorés et les ions BO^+ tels que



$$Cl^- + BO_2^- \rightarrow ClBO + O^=. \tag{1}$$

b. La tendance de la courbe de $Na_2B_4O_7$ à dépasser deux particules est probablement due à la transformation de la molécule B_2O_3 en accord avec [2];

$$Na_2B_4O_7 \rightarrow 2Na^+ + 2B_2O_3 + O^=, \tag{2}$$

$Na_2B_4O_7$ et B_2O_3 ont réagi de la même manière puisque dans les deux cas la dépression thermique a augmenté en fonction du temps.

(*) Séance du 25 juillet 1955.

(1) *Comptes rendus*, **241**, 1955, p. 298.

(2) Hisar, *Bull. Soc. Chim. France*, 1952, p. 308.

2. La cryométrie des phosphates montre que :

a. Les orthophosphates se dissocient en $PO_4^{\equiv}$ plus l'ion métallique indiquant que l'ion $PO_4^{\equiv}$ ne se coupe pas.

b. $NaPO_3$ se dissocie probablement en Na^+ et PO_3^-. Quant au $NaPO_3$, il faut mentionner qu'Hisar (²) a montré qu'une réaction se produit avec l'halogène en présence de l'air pour donner le pyrophosphate.

c. L'extrapolation de la courbe obtenue avec $Na_4P_2O_7$ montre une dissociation en deux particules. Le radical $P_2O_7^{-4}$ se dissocie en PO_3^- et $PO_4^{\equiv}$ en accord avec la suggestion de Zarzycki (³) et l'existence apparente des ions PO_3^- et $PO_4^{\equiv}$ dans notre solvant. Cependant, il y a d'autres possibilités. Si l'ion PO_3^- réagit en présence de l'air avec l'ion chloré, le radical $P_2O_7^{-4}$ pourra donner deux ions $PO_4^{\equiv}$ ce qui est aussi en accord avec nos résultats.

On a pensé que l'existence du radical PO_3 peut être vérifiée en suivant les observations de G. Petit (⁴), c'est-à-dire qu'un ion oxygène en solution pourrait s'ajouter à l'ion PO_3 pour donner un ion $PO_4^{\equiv}$, ainsi qu'une réduction du nombre de particules totales trouvées en solution. En conséquence, un mélange équimolaire de BaO et $Na_4P_2O_7$ a été ajouté au solvant.

Ceci a été partiellement confirmé par les résultats, puisque la courbe extrapolée montre la limite entre trois et quatre particules. Le fait que la limite n'est pas exactement à trois particules indique probablement que l'ion PO_3^- réagit avec l'oxygène de l'air, en addition avec l'ion oxygène de BaO. En conséquence, la réaction peut être représentée comme suit :

$$BaO + Na_4P_2O_7 \rightarrow 4Na^+ + 2PO_4^{\equiv} + Ba^{++} + yO^{=}. \tag{3}$$

MAGNÉTOCHIMIE. — *Étude du magnétisme d'un gaz d'électrons à deux dimensions.* Note (*) de MM. **Adolphe Pacault** et **André Marchand**, transmise par M. Paul Pascal.

On calcule la susceptibilité magnétique d'un gaz d'électrons libres à deux dimensions contenu dans un réseau matériel plan isotrope. L'équation théorique donnant la variation de cette susceptibilité avec la température permet d'interpréter les courbes de variation thermique de la susceptibilité diamagnétique du graphite et des noirs de carbone.

La loi de distribution de Fermi-Dirac donne le nombre dn_i d'électrons de masse m occupant les niveaux d'énergie compris entre E_i et $E_i + dE_i$. Dans le cas particulier d'un gaz bidimensionnel de N électrons occupant la surface S

$$dn_i = \frac{N}{\varepsilon_0} \frac{dE_i}{1 + \exp.\left(\frac{E_i}{kT} - \eta\right)}$$

(²) *Thèse Doct. Sc. Phys.*, Paris, 1953.

(⁴) *Revue Générale des Sciences*, 58, 1951, p. 333.

(*) Séance du 25 juillet 1955.

avec ε_0 (niveau de Fermi) $= N h^2 / 4\pi m S$ et $kT\eta = (\partial F / \partial n_i)_{T,S,\dots}$ (énergie libre électronique partielle).

η est déterminé par l'égalité $N = \int dn_i$, expression intégrable dans le seul cas du gaz à deux dimensions, d'où

$$\frac{\varepsilon}{kT} = \text{Log}(1 + \exp.\eta).$$

L'énergie libre est d'autre part donnée par l'expression

$$F = NkT\eta - kT\sum_i \text{Log}\left[1 + \exp\left(\eta - \frac{E_i}{kT}\right)\right],$$

et le moment magnétique est ([1]) :

$$\mathfrak{M} = -\left(\frac{\partial F}{\partial H}\right)_{\eta,T,S}.$$

En ce qui concerne le paramagnétisme, l'énergie des électrons soumis à un champ magnétique H devient

$$E_i = \frac{P_i^2}{2m} \pm \mu H \qquad \text{avec} \quad \mu_{(\text{magnéton de Bohr})} = \frac{eh}{4\pi mc},$$

valeur permettant de calculer F, qui, convenablement dérivée, donne l'expression générale valable pour toute valeur de T et de H,

$$\mathfrak{M}_{\text{para}} = \frac{NkT\mu}{2\varepsilon_0}\text{Log}\left[\frac{1 + e^{\eta-\beta}}{1 - e^{\eta-\beta}}\right] \qquad \left(\beta = \frac{\mu H}{kT}\right).$$

En ce qui concerne le diamagnétisme, la susceptibilité $K_\perp$ engendrée par un champ perpendiculaire à la surface S a une expression générale plus compliquée, dont le calcul détaillé sera donné dans une publication ultérieure.

Toutefois, lorsque β est suffisamment petit, ce qui est le cas le plus fréquent, les deux expressions se ramènent, pour des électrons libres, à

$$K_{(\text{para})} = \frac{\mathfrak{M}_{\text{para}}}{H.S} = \frac{N\mu^2}{\varepsilon_0 S}\left(1 - e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}}\right) \qquad \text{et} \qquad K_\perp = \frac{\mathfrak{M}_{\text{dia}}}{H.S} = -\frac{N\mu^2}{3\varepsilon_0 S}\left(1 - e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}}\right).$$

Pour des électrons de masse effective m^*, $K_{(\text{para})}$ reste inchangée et

$$K_\perp = -\frac{N\mu^{*2}}{3\varepsilon_0 S}\left(1 - e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}}\right) = K\left(1 - e^{-\frac{T_0}{T}}\right),$$

avec $T_0 = \varepsilon_0 / k$ (température de dégénérescence) et $\mu^* = eh/4\pi m^* c = \mu\alpha$, si $\alpha = m/m^*$. Il en résulte que $K_{\text{para}}/K_\perp = -3/\alpha^2$.

([1]) E. C. Stoner, *Proc. Roy. Soc. London*, A 152, 1935, p. 672-692.

Application aux noirs de carbone et au graphite. — Ce calcul théorique peut s'appliquer directement à l'interprétation des courbes expérimentales donnant la variation thermique de la susceptibilité diamagnétique des noirs de carbone (2) et du graphite (3).

On peut admettre que la susceptibilité des noirs de carbone et du graphite est composée :

A. D'une contribution χ_a indépendante de la température. On détermine, à la suite de considérations sur la susceptibilité limite des noirs de carbone ($L_a \to 0$) (4) et des acènes, $\chi_a = -0{,}85 . 10^{-6}$;

B. D'une contribution $\Delta\chi$, dépendant de la température, due aux électrons libres, anisotrope et dirigée perpendiculairement aux plans graphitiques.

On a donc $\Delta\chi = 3(\bar{\chi} - \chi_a)$ ($\bar{\chi}$ = susceptibilité spécifique moyenne) et la variation de $\Delta\chi$ avec la température est connue à partir des mesures de $\bar{\chi} = f(T)$. Les courbes $\Delta\chi = g(T)$ pour les divers noirs de carbone et pour le graphite peuvent être représentées de façon très satisfaisante par la courbe théorique $(\Delta\chi/\Delta\chi_0) = 1 - \exp(-T_0/T)$, ($\Delta\chi_0$ étant la limite vers laquelle tend $\Delta\chi$ quand T tend vers zéro), pourvu que l'on prenne des valeurs convenable de $\Delta\chi_0$ et T_0.

A partir des valeurs de $\Delta k_0 = -N\mu^2\alpha^2/3\varepsilon_0 S$ (5) et $T_0 = (\varepsilon_0/h) = (Nk^2\alpha/4\pi m)$ on obtient les valeurs de N et α. On connaît ainsi le rapport ν du nombre d'électrons (ou de trous) libres, qui constituent le gaz à deux dimensions, au nombre total d'électrons π (tableau).

	L_a (Å).	T_0 (°K).	$10^{13}\Delta k_0$.	ν.	$\alpha = \frac{m}{m^*}$ (**).
Graphite (*)	∞	375	−23,4	$1{,}1 . 10^{-5}$	314
Thermax traité à 3100°C	200-250	375	−18,6	$1{,}4 . 10^{-5}$	249
Spheron 6 » 2700°C	82	460	−14,2	$2{,}2 . 10^{-5}$	190
Spheron 6 » 2000°C	75	490	−10,1	$3{,}3 . 10^{-5}$	135
P 33 » 1500°C	62	640	− 4,19	$1{,}05 . 10^{-4}$	56
Spheron 6 » 1500°C	45	785	− 2,65	$2{,}03 . 10^{-4}$	35,5

(*) Calculé à partir des mesures de Ganguli et Krishnan.
(**) On vérifie que α est assez grand pour que le paramagnétisme soit négligeable.

Ces résultats s'accordent avec ceux obtenus par Mrozowski (6) et ses collaborateurs à partir de la conductivité du graphite, et de façon plus satisfaisante que ceux de Ganguli et Krishnan (3) qui ont utilisé un modèle tridimensionnel, dans lequel ils faisaient arbitrairement $\nu = 1$.

---

(2) A. Marchand, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1609.
(3) N. Ganguli et K. S. Krishnan, *Proc. Roy. Soc. London*, A 177, 1941, p. 168.
(4) L_a est le diamètre moyen des cristallites constituant le noir.
(5) Δ_{k_0} est la susceptibilité par unité de surface, calculée à partir de $\Delta\chi_0$
(6) *Phys. Rev.*, 85, 1952, p. 609.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur l'adoucissement du métal écroui par des recuits à basse température*. Note de MM. **Aurel Berghezan** et **Jean Herenguel**, transmise par M. Georges Chaudron.

Une suite d'études poursuivies par l'un de nous sur l'évolution de la structure par laminage et des propriétés mécaniques par restauration de 225 à 300°C avait conduit, avec la solution solide homogène aluminium-magnésium en métaux purs à 3 % de magnésium, aux observations suivantes :

a. l'écrouissage divise le grain par apparition de déformation de plus en plus nombreuses, fines et complexes ([1]), ([2]), ([3]);

b. la restauration fait évoluer progressivement les propriétés mécaniques vers celles de l'état recuit, les autres particularités conférées par l'écrouissage étant conservées ([4]), ([5]).

Cette dernière observation laissait prévoir que le motif créé par la déformation n'était pas fortement modifié par la restauration. Nous avons constaté depuis qu'après chauffage à température suffisamment basse, des sous-grains apparaissent dans le motif d'écrouissage, et se perfectionnent sans grossissement individuel excessif, pour conduire à une texture d'orientation véritable ([6]).

L'évolution des propriétés mécaniques pendant la restauration a été analysée en choisissant pour critère l'adoucissement relatif de la charge de rupture (R) et de la limite élastique (E) :

$$\mathrm{Ad}_{R\%} = \frac{\text{R écroui} - \text{R restauré}}{\text{R écroui} - \text{R recuit}} \times 100.$$

La figure 1 montre l'évolution isotherme à 250° C; la courbe indique plusieurs étapes :

a. Une évolution très rapide, à peu près indépendante de la température entre 250 et 300° C, adoucit les propriétés de 35 à 40 % en 30 s. Nous n'avons pas pu déceler d'évolution structurale au microscope optique et aux rayons X, mais l'on sait qu'Heidenreich ([7]) a vu au microscope électronique, à cette étape, un perfectionnement sans grossissement des cristallites créés par la déformation. Nous pensons que l'adoucissement est lié aux éliminations de défauts entre cristallites voisins et au perfectionnement rapide mais partiel, par neutralisation de dislocations de signes opposés (restauration de Bürgers).

([1]) J. Hérenguel et P. Lelong, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 53.

([2]) J. Hérenguel, P. Lelong et P. Lacombe, *Revue Métallurgie*, 50, 1953, p. 170.

([3]) A. Berghezan et J. Hérenguel, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1343.

([4]) J. Hérenguel, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 688.

([5]) J. Hérenguel et F. Santini, *Revue de Métallurgie*, 51, 1954, p. 482.

([6]) A. Berghezan et J. Hérenguel, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1536.

([7]) R.-D. Heidenreich, *Bell System Techn. Journal*, 30, 1951, p. 867.

b. Une évolution plus lente, avec perfectionnement de structure perceptible au microscope optique et aux rayons X, avec grossissement continu des cristallites ou sous-grains, déjà vu par Beck [8] et Perryman [9]. L'adoucissement est d'autant plus rapide que la température est élevée. Ad_E et Ad_R, d'abord pratiquement égaux, évoluent différemment après 1 h à 250° C ; si le temps est prolongé encore, les deux courbes se coupent de nouveau.

Au-dessus de 300° C on voit, en plus de l'évolution précédente, apparaître progressivement des cristaux d'orientations nouvelles très différentes de celles des motifs antérieurs d'écrouissage, qui se développent aux dépens de ceux-ci : c'est la recristallisation traditionnelle. Mais si la température est limitée, la

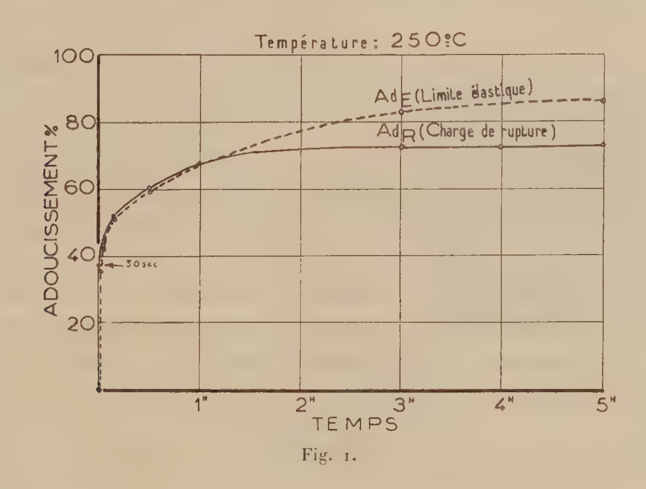


Fig. 1.

dureté de ces nouveaux cristaux est pratiquement la même que celle de la matrice restaurée qui les entoure.

L'adoucissement d'un métal écroui n'est donc pas lié nécessairement à la recristallisation véritable, il peut résulter exclusivement des phénomènes de perfectionnement des sous-grains. L'apparition et le développement de grains d'orientations nouvelles ne s'effectuent pas obligatoirement, comme on l'a pensé jusqu'ici, dans une matrice écrouie [10] mais dans une matrice plus ou moins restaurée.

La restauration règne seule aux températures assez basses, elle est alors très progressive. A partir d'un seuil de température, la recristallisation apparaît et coexiste avec la restauration dans un assez large domaine de température et de temps. Enfin, à température plus élevée, la recristallisation progresse beaucoup plus vite que la restauration.

(8) P. A. Beck, *Acta Metallurgica*, **1**, 1953, p. 422.

(9) E. C. W. Perryman, *Acta Metallurgica*, **2**, 1954, p. 26.

(10) P. Lacombe, *Métaux*, **34**, 1953, p. 471.

Le métal restauré conserve simultanément le motif de morcellement et l'orientation d'ensemble conférés par l'écrouissage. En pratique, les recuits industriels seront un compromis judicieux entre la restauration et un début de recristallisation. Cette dernière apportera la quantité juste suffisante d'orientation nouvelle pour compenser la texture d'écrouissage, les nouveaux grains devant rester aussi petits que possible.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur les conditions d'apparition de la croissance exagérée des cristaux dans le fer doux.* Note (*) de MM. **Pierre Coulomb** et **Paul Lacombe**, présentée par M. Pierre Chevenard.

Dans une Note antérieure ([1]), il avait été montré que le fer doux « Armco » soumis à un écrouissage élevé par laminage (85 %) et à un recuit prolongé un peu en dessous de A_3 (890°), présentait un grossissement exagéré du grain. Celui-ci avait été assimilé à une recristallisation secondaire, *due à la texture de laminage*, du fait que les cristaux possédaient certaines orientations privilégiées, comme (110) [001] analogue à celle des ferrosiliciums ([2]).

Cependant l'hypothèse d'une croissance *discontinue par disparition d'une seconde phase* ([3]), ([4]) ne semblait pas à exclure puisque le recuit s'opérait en atmosphère réductrice d'hydrogène. Cette Note apporte de nouveaux arguments à l'appui de cette thèse.

Tableau I.

% dans le fer.	C.	Mn.	S.	P.	Al (mét.).	Al_2O_3.	N_2.	Ni.	Cu.	Si, Cr, Ti V, Mo.
B.....	0,025	0,048	0,021	0,008	0,003	0,003	0,0045	0,10	0,12	traces
C.....	0,030	0,025	0,016	0,007	0,002	0,003	0,0045	0,12	0,15	–
D.....	0,030	0,027	0,043	0,010	0,005	0,002	0,0050	0,08	0,16	–

Nous avons soumis trois fers doux (tableau I) à des taux d'écrouissage total compris entre 16 et 92 % par laminage à froid par passes individuelles soit de l'ordre de 0,1 mm, soit de 0,3 à 0,7 mm. Après laminage, le métal était recuit sous hydrogène pur et sec à 890° entre 1 et 14 jours. La figure 1 indique pour chaque métal le temps nécessaire au début d'apparition des gros cristaux («période d'incubation») en fonction de l'écrouis-

(*) Séance du 25 juillet 1955.

([1]) R. Guihaumé, Mlle M. Sternberg et P. Lacombe, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 904.

([2]) C. G. Dunn, in *Cold Working of Metals*, *A. S. M.*, 1949, p. 113.

([3]) P. Beck, M. Holzworth et P. Sperry, *Trans. A. I. M. E. Techn. Paper* 2475, *Métals Technology*, septembre 1948.

([4]) P. Beck, J. Towers et P. Sperry, *J. Metals*, Février 1949, p. 203.

sage total. La comparaison des courbes conduit aux conclusions suivantes :

— Pour un même écrouissage total, la période d'incubation est très différente d'un métal à l'autre, malgré les différences faibles des teneurs en *éléments dosés.*

— La croissance de gros grains a lieu pour un très large intervalle d'écrouissage, d'autant plus grand que les passes individuelles de laminage sont plus élevées. Pour un métal donné, la courbe correspondant aux faibles passes adopte sensiblement la même limite supérieure que la courbe relative aux fortes passes.

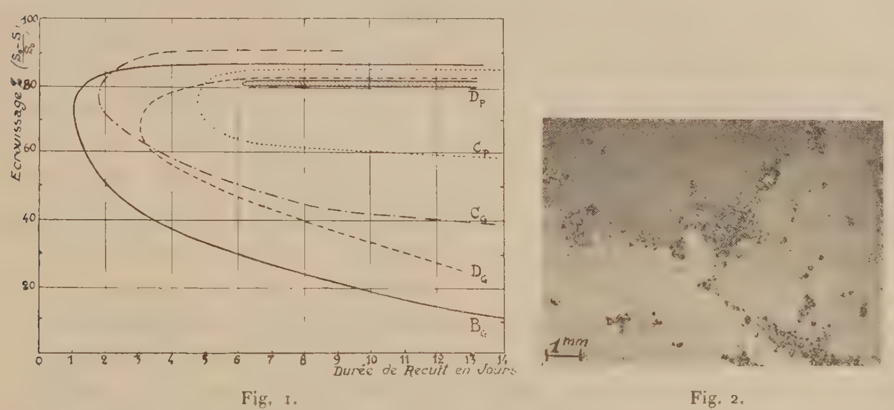


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — « Période d'incubation » en fonction de l'écrouissage pour différents fers « Armco ». (B_G, grosses passes B_P, petites passes).

Fig. 2. — Persistance de petits cristaux primaires aux limites de trois gros cristaux de croissance exagérée. (Fer C laminé à 47 % par grosses passes et recuit 152 h à 890°.)

— Pour des écrouissages supérieurs à une limite légèrement différente suivant le métal (82 à 90 %), il n'y a pas croissance de gros cristaux, du moins pour des durées de recuit limitées à 15 jours.

Les deux faits essentiels sont la naissance des gros grains pour des écrouissages aussi faibles que 16 % et leur absence pour des taux supérieurs à 90 % environ. En général, la croissance secondaire due à une texture d'orientation préférentielle exige des écrouissages élevés (de 75 à 99,8 %) (5).

Au contraire la croissance secondaire déterminée par une phase dispersée s'observe sur un large intervalle d'écrouissage. Ainsi dans le cas du cuivre électrolytique (contenant Cu_2O), Beck (4) a observé une variation de la période d'incubation en fonction de l'écrouissage analogue à celle observée sur nos fers doux. Pour 30, 50 et 70 % d'écrouissage il y avait croissance exagérée alors que pour 90 % il n'y avait pas croissance

(5) J. S. Bowles et W. Boas, *J. Inst. Metals*, 74, 1948, p. 501.

par recuit à 800°, malgré l'existence d'une texture très prononcée. Celle-ci ne donnait naissance à de gros grains que par élévation de la température de recuit à 1000°.

En conclusion, la croissance de gros grains dans le fer doux, type « Armco », semble surtout déterminée par une phase séparée. Cette conclusion est appuyée par l'examen des cristaux au début de leur apparition : Un grand nombre de cristaux insulaires et surtout l'aspect déchiqueté des contours de gros grains dû à la persistance d'un liséré de petits grains primaires (absorbés par recuit plus prolongé) rappellent les aspects caractéristiques observés sur le Cu électrolytique, les alliages Al-Mn ou l'aluminium impur.

Il reste à définir la nature de la phase dispersée, qui pourrait être un oxyde comme Tangerding l'a déjà suggéré (6), et à préciser le rôle respectif joué par cette seconde phase et par la texture de laminage sur l'orientation des cristaux formés.

PHYSIQUE MACROMOLÉCULAIRE. — *Sur la viscosité interne des macromolécules en chaînes*. Note (*) de M. **Roger Cerf**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Nous avons récemment introduit la viscosité interne (1) dans le modèle de macromolécule de Rouse (2) et donné certains résultats concernant le comportement hydrodynamique de ces particules. Nous allons montrer qu'en précisant la notion de viscosité interne on peut développer une théorie générale du comportement hydrodynamique des macromolécules en chaînes, dans laquelle l'effet d'orientation et l'effet de déformation apparaissent comme deux cas limites opposés.

On se souvient que, selon Rouse, la molécule est subdivisée en N sous-chaînes. Chaque sous-chaîne est assimilée à une chaîne de Gauss, et l'on suppose que les frottements du liquide sont localisés aux points de jonction des sous-chaînes.

Pour introduire la notion de viscosité interne il est nécessaire de distinguer dans le mouvement instantané de la molécule ce qui est rotation et ce qui est déformation. Mais la notion de rotation instantanée n'est définie que pour un solide rigide ou un élément de volume d'un milieu continu déformable, et sa généralisation à des systèmes à un grand nombre de degrés de liberté contient une part d'arbitraire.

Nous avons choisi la définition suivante qui paraît bien adaptée à l'étude des

(6) W. Tangerding, *Archiv Eisenhüttenwesen*, **9**, 1935, p. 113.

(*) Séance du 18 juillet 1955.

(1) *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 531.

(2) *J. Chem. Phys.*, **21**, 1953, p. 1272.

problèmes d'hydrodynamique. A chaque configuration de la molécule en chaîne on associe une configuration géométriquement identique, mais rigide. On suppose que la molécule associée est placée dans le même écoulement que la molécule vraie et l'on appelle vecteur rotation associé le vecteur rotation (de longueur Ω) de la molécule associée. Le vecteur rotation associé contient un terme macroscopique et un terme brownien. De la même façon, la vitesse $\vec{V}_{j,r}$ du point de jonction j de la molécule associée est la vitesse de rotation associée du point j de la molécule en chaîne.

Par définition

$$\vec{V}_{j,d} = \vec{V}_j - \vec{V}_{j,r} \tag{1}$$

(où $\vec{V}_j$ est la vitesse vraie du point j) est la vitesse de déformation au point j de la molécule en chaîne.

Nous introduisons maintenant la viscosité interne en admettant que dans chaque sous-chaîne le frottement interne, proportionnel à la vitesse de déformation relative des extrémités, est égal à

$$-f_i\left(\vec{V}_{j,d} - \vec{V}_{j-1,d}\right), \tag{2}$$

f_i est le coefficient de viscosité interne.

Kuhn et Kuhn (3) avaient déjà tenté d'introduire la notion de viscosité interne dans la théorie des molécules en chaînes. Mais leur molécule est réduite à ce qui est ici une sous-chaîne, et la viscosité interne ne s'oppose qu'au déplacement relatif des extrémités de la sous-chaîne le long de la droite qui les joint. Cette définition n'est pas susceptible d'être appliquée à une molécule comprenant N sous-chaînes, car elle conduit à une contradiction. Supposons en effet la viscosité interne très grande. La distance entre les extrémités d'une sous-chaîne est fixe, mais les articulations restent souples. De sorte que pour une viscosité interne très grande on obtient une chaîne parfaitement souple pour laquelle la longueur des chaînons est répartie selon une loi de Gauss.

Pour l'instant, les calculs ne peuvent être poussés jusqu'au bout que dans les cas particuliers suivants (dont l'étude résout d'ailleurs la presque totalité des problèmes d'importance pratique).

a. On néglige les fluctuations de Ω autour de sa valeur moyenne. On obtient ainsi la théorie limite présentée dans la précédente Note. On se rappelle que l'expression de $\mathrm{tg}\,\alpha$, pente initiale de la courbe donnant l'angle d'extinction (biréfringence d'écoulement) en fonction du gradient de vitesse G était caractéristique d'un effet de déformation.

b. La viscosité interne est très grande. Dans ce cas les équations du mouvement se réduisent à $\vec{V}_{j,d} = 0$, c'est-à-dire d'après (1) à $\vec{V}_j = \vec{V}_{j,r}$. Chaque configuration de la molécule se comporte comme si elle était rigide et la

(3) *Helv. Chim. Acta*, 28, 1945, p. 1533.

solution présente un effet d'orientation caractéristique. En particulier, la viscosité de la solution décroît lorsque le gradient de vitesse augmente. De son côté, la pente initiale $tg\alpha$ est proportionnelle à la viscosité η_0 du solvant.

La théorie générale montre que, conformément aux résultats expérimentaux, le cas particulier *b* se présente comme cas limite quand η_0 est très petit. Lorsque η_0 augmente on se rapproche du cas *a*.

CHIMIE THÉORIQUE. — *Complexe de transfert de charge enzyme-substrat et réaction catalytique.* Note (*) de Mme **Andrée Goudot**, présentée par M. Louis de Broglie.

Lorsqu'un cation métallique forme avec une ou plusieurs molécules de substrat un complexe de transfert de charge selon une structure unique il est moins stable que s'il possède des structures de résonance, par conséquent l'intervention d'une substance additionnelle (substrat ou solvant) si elle est composée de molécules dipolaires peut agir de deux façons : soit stabiliser le complexe en un complexe fort soit provoquer une réaction de transfert de charge. C'est suivant ce dernier principe que se produisent les réactions enzymatiques.

Suivant le mode de formation du complexe dépendant des propriétés électroniques de l'ion métal, telles qu'elles ont pu être établies par la Mécanique ondulatoire, l'énergie nécessaire à la réaction catalytique sera due : au potentiel d'oxydoréduction du couple formé par changement de valence du complexe à l'abaissement de l'énergie libre ou à l'augmentation de l'entropie de formation du complexe.

I. Potentiel d'oxydoréduction des complexes changeant de valence. — 1° *Complexes à orbites internes.* — En général un cation en s'associant avec un substrat le rend plus polarisable, c'est-à-dire augmente la contribution de liaison covalente entre le métal et le substrat. C'est ainsi qu'un ion complexe dont les liaisons se font à l'aide des électrons des orbites externes tend à la formation d'un complexe chélaté à liaisons covalentes du type à orbites internes. La formation de ces complexes nécessite une certaine énergie si ces orbites sont occupées par des électrons impairs pour élever le cation à un état dans lequel une partie des orbites $3d$ est laissée vacante par appariement des électrons. Les complexes formés donnent alors des états activés intermédiaires d'énergie élevée. Les complexes covalents ont tendance à se former avec le plus petit nombre d'électrons impairs $3d$ qu'il se peut. C'est pourquoi Co^{++} et Mn^{+} tendent à donner des complexes trivalents en présence des amino-acides et Fe^{+++} un complexe divalent en présence de substrat faiblement électronégatif.

(*) Séance du 25 juillet 1955.

Le potentiel du couple formé entre complexe divalent et trivalent fournit l'énergie nécessaire à la réaction catalytique, si U_a étant l'énergie d'activation de la réaction catalytique on a : $U_a = E/n \times 23\,060$ cal.

Par exemple, réaction d'hydrolyse de deux molécules dipeptides liées à Co^{++}.

2° *Complexes à orbites externes.* — Al^{+++} peut donner des complexes anioniques ou neutres en présence d'un substrat donneur. C'est ainsi qu'a pu être réalisé *in vitro* la décarboxylation de l'oxalo-acétate. Pour Al/Al^{+++} on a $E = -1{,}67$: $U_a = E/3 \times 23\,060$.

II. Catalyse par abaissement d'énergie libre de formation du complexe. — Des ions métalliques tels que Cu^{++} et Zn^{++} ne peuvent libérer deux orbites $3d$ pour donner des complexes internes mais ont un potentiel d'oxydation très élevé et forment avec les amino-acides des complexes dont le coefficient de stabilité est très élevé. Plus ce coefficient est élevé plus l'énergie du complexe s'abaisse comme l'indique la relation : $F = -RT \log K$. La stabilité du complexe dépend de l'énergie libre de la molécule « dans son entier » (Melvin Calvin). C'est-à-dire non seulement de l'énergie libre de la formation de la liaison métal-substrat mais aussi des énergies libres des produits de dissociation entre les molécules de substrat. Si donc l'énergie libre du complexe formé est voisine en valeur absolue et de signe contraire à l'énergie d'activation nécessaire à l'hydrolyse de la molécule de substrat ($-\Delta F = U_a$) la réaction catalytique se fera.

C'est ainsi qu'a pu être réalisée *in vitro* l'hydrolyse de la phénylalanine à l'aide simplement de Cu^{++} avec lequel on a $\text{Log}\, K_n = 14{,}9$, d'où $\Delta F = -20$ Kc valeur supérieure à ΔU_a.

III. Action dominante de l'entropie. — Quand la structure du substrat est telle que les atomes donneurs et accepteurs ne peuvent s'arranger dans la position la plus favorable pour se combiner avec un métal particulier, c'est ce qui arrive pour certains amino-acides où le groupe amino est bloqué par exemple, les liaisons métal-substrat sont distordues par rapport à leur position normale et la tension modifie la molécule de substrat. Le chélate est alors dû à la configuration forcée et la stabilité diminue. La décroissance de l'énergie libre du complexe dépend de à la variation de l'entropie. Dans la formation du complexe où le facteur entropie domine sur le facteur électronique il faut que la variation d'entropie de formation fasse abaisser suffisamment l'énergie libre de formation.

Exemple : $Mg^{++}-$(alanyglycine)3 on a $\text{Log}\, K = 3{,}43$, d'où $28\,051 = 100 - T\Delta S$. D'où à 25° l'augmentation d'entropie par molécule est de 9 Kc. C'est l'ordre de grandeur que donne Fyffe pour l'entropie d'hydratation d'un composé anhydre. Cette augmentation d'entropie pourrait donc correspondre à la fixation d'une molécule d'eau par la molécule de dipeptide pour donner deux molécules d'amino-acides.

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Emploi, en analyse quantitative minérale, du système oxydant brome-sulfate mercurique.* Note de MM. **Jacques Modiano** et **Jean-Charles Pariaud**, transmise par M. Paul Pascal.

L'introduction du sulfate $HgSO_4$ dans une solution sulfurique normale de brome élève le potentiel d'oxydo-réduction de 1,09 V à 1,45 V environ ([1]), ([2]). Nous avons montré que les propriétés oxydantes de la nouvelle solution permettent de doser plusieurs molécules organiques possédant deux groupements carbonyles voisins.

Les résultats acquis dans le domaine organique nous ont incité à chercher à utiliser ce nouveau système oxydant en chimie minérale, où il est capable de trouver application. Les indicateurs d'oxydoréduction dont le potentiel de virage convient, sont détruits. C'est le cas de l'acide diphénylamine sulfonique (0,83 V) et de l'orthophénantroline ferreuse (1,10 V). Le jaune de quinoléine, bon indicateur réversible de bromatométrie, est vraisemblablement oxydé. Nous n'avons pu essayer les acide N-phényl-anthranilique (1,00 V) et N-méthyldiphénylamino-*p*-sulfonique (0,80V).

Il convient d'opérer soit potentiométriquement, soit par titrage en retour, suivant la technique que nous avons proposée. La durée du dosage par retour ne dépase jamais dix minutes.

Nous avons tout d'abord effectué l'oxydation des ions suivants : Fe^{++}, Sn^{++}, As^{+++}, Sb^{+++}, $S_2O_3^{=}$ et NO_2^{-}.

Un Erlenmeyer bouché à l'émeri possède un appendice à robinet. On y fait le vide, introduit 10 cm³ d'une solution de bromate-bromure N/10,5 cm³ d'H_2SO_4 6N, et enfin, après une minute, 10 cm³ environ d'une solution de sulfate mercurique 0,2 N en milieu sulfurique normal. La solution se décolore partiellement. On ajoute alors le corps à doser, et après 30 s, 10 cm³ de NaCl 3N ; le brome en excès est libéré de son complexe. Enfin on ajoute 20 cm³ de KI à 20 %. On titre immédiatement par une solution N/20 de thiosulfate.

Parmi les ions cités quelques uns réagissent avec KI. Dans le cas du fer, on évite l'oxydation de I^- par Fe^{+++}, en ajoutant 5 cm³ de H_3PO_4. L'ion As^{5+} n'oxyde pas I^- en milieu peu acide. C'est l'inverse pour l'ion Sb^{5+}, que l'on complexe dès que l'iode est libéré, par 20 cm³ de NaF en solution 15 %.

L'ion $S_2O_4^{=}$ est oxydé en $SO_3^{=}$. Il y a 8 électrons échangés, au lieu de 2 dans l'oxydation par l'iode, notre méthode permet donc le dosage de plus petites quantités. Dans tous les cas les résultats sont donnés à 0,5 %. D'autres applications sont en cours d'étude.

([1]) J. Modiado et J.-C. Pariau, *Comptes Rendus*, 236, 1953, p. 1897.

([2]) J. Modiado et J.-C. Pariau, *Bull. Soc. Chim.*, 1954, p. 189.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Détermination des acides aliphatiques volatils de C_1 à C_6 dans les liquides biologiques par chromatographie sur papier.* Note de MM. **Jean Guillaume** et **Roger Osteux**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Les méthodes chromatographiques proposées pour la séparation des acides volatils exigent la préparation de dérivés difficilement accessibles (Fink et Fink; Tompson; Sutake et Seki) (1), ou mettent en œuvre les sels de sodium (Brown) (2), d'ammonium ou d'éthylamine (Hiscox et Berridge; Reid et Lederer; Isherwood et Hanes) (3); mais aucune ne permet une séparation convenable des acides formique et acétique, ni des acides de la série normale et de la série « iso ». La technique chromatographique que nous proposons évite, malgré sa simplicité, ces inconvénients majeurs.

Les solutions d'acides sont obtenues par entraînement à la vapeur d'une prise d'essai contenant environ une millimolécule du mélange d'acides volatils. Le distillat est recueilli dans un excès de soude, puis concentré jusqu'à 1 ml. Les sels de sodium ne peuvent être chromatographiés directement, la tache masquant les acides les moins mobiles. L'ion sodium est éliminé par la « Permutite 50 » ajoutée en quantité calculée (notre échantillon fixant 3,5 ml de soude N/1 par gramme). On obtient 5 à 10 ml de solution pure des acides, que l'on neutralise par une solution N/1 de morpholine, en présence de rouge de crésol (la morpholine, base faible, a l'avantage de ne pas gêner la révélation et, peu volatile, « stabilise » les acides). La solution de sels de morpholine est déposée sur le papier à raison de 5 à 80 μg de chaque acide par spot de départ.

Nous employons le papier « Wathman » n° 3 (57×46 cm), qui nécessite des quantités d'acides plus grandes, mais donne des taches de contour plus net et dont la coloration disparaît plus lentement. Le séchage des feuilles doit se faire avec précaution, en évitant toute élévation de température. On révèle par pulvérisation d'une solution alcoolique d'orthocrésolphtaléine à 0,2 g pour 100 ml, tamponnée par le véronal sodique. Les acides forment des taches jaunes sur un fond grenat; la coloration persiste plus de 24 heures. Cette technique de révélation s'est montrée très sensible et met en évidence tous les corps qui communiquent au papier un pH inférieur à la neutralité.

Nous avons essayé une centaine de solvants et plus de 300 mélanges pour

(1) *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, **70**, 1949, p. 654; *Aust. J. Sci. Res.*, **54**, 1951, p. 180; *J. Japan. Chem.*, **4**, 1950, p. 557.

(2) *Biochem. J.*, **47**, 1950, p. 598.

(3) *Nature*, **166**, 1950, p. 522; *Biochem. J.*, **50**, 1951, p. 60; *Biochem. J.*, **55**, 1953, p. 824.

obtenir une séparation convenable entre les acides formique et acétique. Seuls l'alcool allylique et le propylène-glycol nous ont donné un bon résultat; nous avons écarté l'alcool allylique à cause de ses propriétés lacrymogènes. Nous avons dû ajouter au propylène-glycol des solvants de poids moléculaire élevé afin d'éviter une migration trop rapide des acides. Le tableau ci-dessous reproduit quelques R_F obtenus.

Les proportions sont indiquées en volumes : Solvant 1, benzène/propylène-glycol/isopropanol/ammoniaque à 22 Bé/eau (30; 10; 20; 0,6; 3). Solvant 2, Alcool benzylique/cyclohexane/propylène-glycol/isopropanol/ammoniaque/morpholine/eau (30; 10; 10; 20; 0,7; 0,07; 3,5). Solvant 3, butanol/cyclohexane propylène-glycol/ammoniaque/morpholine eau (30; 30; 10; 0,7; 0,07; 3,5).

	Solvants		
	1.	2.	3.
Acide formique	0,41	0,23	0,29
» acétique	0,50	0,29	0,36
» propionique	0,59	0,40	0,49
» butyrique	0,68	0,52	0,62
» isobutyrique	–	0,51	0,61
» valérianique	0,74	0,58	0,70
» isovalérianique	–	0,56	0,67
» caproïque	0,79	0,66	0,80

Les acides de la série normale ne sont pratiquement pas séparés de leurs isomères dans ces solvants et nous avons eu recours à une technique analogue à celle de Consden, Gordon et Martin ([4]) pour la séparation de la leucine et de l'isoleucine. Le solvant 4 est constitué par de l'alcool benzylique saturé d'ammoniaque 1,5 N/1 ; après décantation, on ajoute 1 °/₀₀ de morpholine. On fait une chromatographie descendante durant 3 à 4 jours, le front dépassant largement le bord inférieur du papier. Les R_F sont donnés par rapport à l'acide valérianique dont le R_F est arbitrairement fixé à 1 : Acide formique, 0,17; Acide acétique, 0,20; Acide propionique, 0,36; Acide isobutyrique, 0,51; Acide butyrique, 0,61 ; Acide isovalérianique, 0,82.

La limite de sensibilité de notre technique est de 5 μg; il est d'ailleurs possible de faire une estimation quantitative d'après la surface des taches, pour celles obtenues avec les solvants 1, 2 et 3.

Nous avons appliqué notre procédé avec un plein succès à la recherche des acides volatils dans les milieux de culture bactérienne.

([4]) *Biochem. J.*, 38, 1944, p. 224.

CHIMIE ORGANIQUE STRUCTURALE. — *Réarrangement des dérivés alcoylés du vinyl-2 dihydro-2.3 furanne en produits cyclopentène 1-carbonylés.* Note (*) de

M. **Joseph Wiemann** et Mlle **Le Thi Thuan**, transmise par M. Marcel Delépine.

L'établissement de la structure des produits cyclopentène 1-carbonylés obtenus par isomérisation des dérivés alcoylés du vinyl-2 dihydro-2.3 furanne permet de proposer un mécanisme pour ce réarrangement.

On connaît le réarrangement du dihydro-2.3 furanne (I) en formylcyclopropane (II) (1); lors de la déshydratation des α-hydroxy α'-alcoylvinyl tétrahydrofurrannes, la formation « anormale » de composés carbonylés a été déjà indiquée (2); le passage direct d'un composé dihydro-2.3 furanne 2-diméthylvinylé à une cétone cyclopenténique a été dit possible (3).

Nous avons établi la structure des cétones cyclopenténiques (V) obtenues par isomérisation des produits dihydrofuranniques (III) préparés par réduction de l'aldéhyde crotonique et de l'oxyde de mésityle par divers procédés.

Le réarrangement se fait facilement en milieu fortement ionique; il serait donc initié par une rupture hétérolytique en 1.2 analogue à une ionisation allylique; mais il se poursuit ici par la stabilisation de l'ion carbonium par établissement de la liaison covalente 2-4, le carbone 4 portant une charge négative (système éther-oxyde vinylique). L'établissement de cette liaison cor-

(*) Séance du 25 juillet 1955.

(1) C. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.*, 69, 1947, p. 3002.

(2) C. Glacet, *Ann. Chim.*, (12e), 2, 1947, p. 308.

(3) H. Normant, *Bull. Soc. Chim., Fr.*, 1951, p. 117 C.

respond à la formation du formyl-cyclopropane (II) déjà citée. Cependant le dérivé cyclopropanique (IV), conjugué dans notre cas avec les liaisons éthylénique et carbonyle, est peu stable et se réarrange en composé cyclopenténique carbonylé ; le passage intermédiaire par une forme bicyclique ne semble pas déraisonnable ; la structure est analogue à l'époxyde du cyclooctatétraène ([4]) ; elle permet peut-être de comprendre plus facilement l'établissement de la double liaison en 1.2 ou en 2.3 dans le noyau cyclopenténique suivant les substituants.

Les résultats ont été établis dans les cas :

(1) $R_1 = R_2 = R_3 = CH_3$

et

(2) $R_1 = CH_3$; $R_2 = R_3 = H$.

Dans le premier cas, comme on peut le prévoir pour un dérivé allylique tertiaire, l'isomérisation se fait très facilement en présence d'acide acétique. Dans le deuxième cas elle est plus difficile, et nécessite pour se faire avec une vitesse notable la présence de sels métalliques : le sulfate cuivrique a donné de bons résultats.

Ainsi le chauffage de 20 g de tétraméthyl-2.3.3.5 isobutényl-2 dihydro-2.3 furanne [cas (1)] additionnés de 2 cm^3 d'acide acétique à 90 % pendant 24 h à 50° sous atmosphère d'azote donne 16 g d'une cétone $É_{14}$ 96-100°, semicarbazone F 165-166°, on donne 166-166°,5 pour le pentaméthyl-1.3.3.4.4 acétyl-2, cyclopenthène-1 ([5]).

20 g de propényl-2 méthyl-3 dihydro-2.3 furanne [cas (2)] chauffés avec 10 g de sulfate de cuivre anhydre à 140° pendant 24 h donnent 10 g d'un produit $É_{12}$ 58-63°. Deux fractions $É_{12}$ 58-60° (6,5 g) et $É_{12}$ 61-63° (3,5 g) présentent des constantes légèrement différentes ; la première : n_D^{18} 1,472 ; spectre ultraviolet λ_{max} : 235 mμ ($\varepsilon = 11\,750$) ; la deuxième : n_D^{18} 1,465 ; spectre ultraviolet λ_{max} : 234 mμ ($\varepsilon = 8\,800$). L'hydrogénation catalytique et l'oxydation par l'oxyde d'argent donnent respectivement pour les deux fractions : la première, un alcool $É_{11}$ 82-83° ; d_4^{18} 0,897 ; n_D^{18} 1,450 ; phényluréthane $C_{15}H_{21}O_2N$; F 85-86° (C 73,0 ; H 8,58 ; N 5,85 pour 72,84, 8,56 et 5,66 calculé), un acide, qui hydrogéné, fournit une amide $C_8H_{15}ON$; F 172°,5-173°,5 (C 68,03 ; H 10,5 ; N 9,82 pour 68,04, 10,71 et 9,92 calculé) ; la deuxième, un alcool $É_{10}$ 85-86° ; d_4^{18} 0,918 ; n_D^{18} 1,460, phényluréthane isomère, F 91-92° (C 72,65 ; H 8,51 ; N 5,74), un acide qui, hydrogéné, fournit une amide F 150-151° ; les solides cités ont été isolés par chromatographie, mais le rendement est d'au moins 60 % pour chacun.

Les constantes citées correspondent pour la première fraction au diméthyl-2

([4]) S. L. Friess et J. Bockelheide, *J. Amer. Chem. Soc.*, **71**, 1949, p. 4145.

([5]) M. Kolobielski et J. Wiemann, *Comptes rendus*, **233**, 1951, p. 691.

trans, -3 cis cyclopentylméthanol [on donne (6) : $É_{21}$ 91,5-92,5°; n_D^{20} 1,451; d_4^{20} 0,8962] et à l'acide correspondant [F 171,5-172,5° pour l'amide (6)]; pour la deuxième au diméthyl-2 cis, -3 cis cyclopentylméthanol [on donne $É_{15}$ 90-91°; d_4^{20} 0,9178; n_D^{20} 1,4606 (7) et à l'acide qui en dérive [on cite F 153-154° pour l'amide (7)]; les points de fusion sont légèrement différents, les composés obtenus antérieurement n'étant que partiellement racémisés.

Des essais d'addition d'acide cyanhydrique à froid en milieu acide ou alcalin sur l'hydroxy-5 propényl-2 méthyl-3 tétrahydrofuranne n'ont donné que des dérivés correspondant à l'addition sur son isomère cyclopentène 1-carbonylé (8). Donc dans certaines conditions d'ionisation l'isomérisation est encore ici facile.

Nous pouvons donc affirmer que les deux fractions d'aldéhyde diméthylcyclopenténylformique contiennent bien les groupements méthyle en position 2 et 3 sur le noyau cyclopenténique. Les détails expérimentaux et des précisions sur la position de la double liaison paraîtront dans un autre recueil.

GÉOPHYSIQUE. — *Les théorèmes d'équivalence de l'absorption ionosphérique.* Note (*) de MM. **Émile Argence**, **Karl Rawer** et **Kurt Suchy**, transmise par M. Jean Cabannes.

De l'équation de propagation on peut obtenir un théorème général d'équivalence, dont on peut déduire dans certaines conditions le théorème de Martyn. Le cas de forte absorption peut être étudié à partir de la théorie des milieux dispersifs et de la réflexion métallique (Cauchy).

1. Dans un travail récent, Appleton et Beynon (1) ont discuté différentes influences de l'atténuation ionosphérique. Ils citent une communication de Bremmer suivant laquelle les théorèmes déduits des formules de Fresnel sont aussi valables dans le cas de couches continues.

Il nous semble que le problème peut être envisagé d'une façon plus générale en tenant compte de la réflexion partielle ainsi que des chocs électroniques. Nous nous référons à un travail antérieur (2) où à l'aide de la transformation utilisée par Bremmer nous avons séparé l'équation des ondes pour l'incidence oblique suivant les coordonnées x et z. Après séparation nous avions obtenu pour le facteur $\xi(z)$ de l'expression du champ électrique l'équation diffé-

(6) V. N. Ipatief, W. D. Huntsman et H. Pines, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 6222.
(7) H. Pines, N. E. Hoffman et V. N. Ipatieff, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 4412.
(8) M. Kolobielski, travail inédit.

(*) Séance du 25 juillet 1955.
(1) *Amt. Terr. Phys.*, 6, 1955, p. 100.
(2) K. Rawer, *Ann. Physik*, 35, 1939, p. 385-416.

rentielle

$$\frac{d^2\xi}{dz^2}+\frac{\omega^2}{c^2}[\varepsilon(z)-\sin^2\varphi_0]\xi=\frac{d^2\xi}{dz^2}+F_{\perp}(z)\xi=0 \tag{1}$$

(ω, pulsation de l'onde ; c, vitesse de la lumière ; ε, constante diélectrique relative ; φ_0, angle d'incidence).

Ceci dans le cas où le vecteur électrique est perpendiculaire au plan d'incidence. Dans le cas où ce vecteur est dans le plan d'incidence on obtient pour un champ électrique fictif (déduit du champ magnétique de l'onde par multiplication par l'impédance locale) une équation semblable avec

$$F_{\parallel}=\frac{\omega^2}{c^2}[\varepsilon(z)-\sin^2\varphi_0]+\frac{1}{2\varepsilon}\frac{d^2\varepsilon}{dz^2}-\frac{3}{4\varepsilon^2}\left(\frac{d\varepsilon}{dz}\right)^2. \tag{2}$$

Le coefficient de réflexion est donné par le rapport des solutions asymtotiques ($z\rightarrow-\infty$), il est uniquement déterminé par la fonction F. Différentes fonctions peuvent aboutir au même coefficient de réflexion. D'autre part F demeurant invariable pour différents choix des paramètres on obtient toujours le même coefficient de réflexion [2]. Des théorèmes d'équivalence peuvent ainsi être obtenus.

Les paramètres de ce problème s'introduisent par la formule complexe de dispersion qui s'écrit dans le cas où le champ magnétique est négligé,

$$\varepsilon(z)=1-\frac{X(z)}{1+iZ(z)}=p+iq;\qquad X=\frac{e^2N}{\varepsilon_0 m\omega^2};\qquad Z=\frac{\nu}{\omega}. \tag{3}$$

(e, charge ; m, masse de l'électron ; ε_0, constante diélectrique du vide ; N, densité électronique ; ν, nombre de chocs). L'invariance de F, est garantie si $\omega\cos\varphi_0$ et ν/ω sont constants. Une variation de l'angle doit donc être accompagnée d'une variation de la fréquence *ainsi que d'une variation du nombre de chocs.* Pour le décrément logarithmique de réflexion on a le théorème

$$\delta(\varphi_0,\ \omega,\ \nu)=\delta(0,\ \omega\cos\varphi_0,\ \nu\cos\varphi_0). \tag{4}$$

D'où

$$\delta(\varphi_0,\ \omega,\ \nu)=a\delta(0,\ \omega\cos\varphi_0,\ \nu),$$

avec

$$a=\frac{\delta(0,\ \omega\cos\varphi_0,\ \nu\cos\varphi_0)}{\delta(0,\ \omega\cos\varphi_0,\ \nu)}. \tag{5}$$

Sans chocs ($\nu=0$) on a $a=1$ en accord avec le résultat cité de Bremmer [cas de la réflexion partielle [1]]. Si l'influence des chocs est prépondérante pour l'atténuation on a $a=\cos\varphi_0$ (théorème de Martyn) *à condition que le décrément soit fonction linéaire du nombre de chocs.*

Cette hypothèse doit être abandonnée dans le cas d'une très forte absorption.

2. Ce cas a été étudié à partir de la théorie de la réflexion métallique [3],

---

[3] STRATTON, *Electro-magnetic Theory*, New-York, 1941.

([4]), ([5]). Si l'on introduit l'ikonale complexe S on a

$$(\nabla S)^2 = \varepsilon,$$

d'où

$$\text{(6)} \qquad \vec{P}^2 - \vec{A}^2 = P^2 - A^2 = p; \qquad 2\left(\vec{P}.\vec{A}\right) = 2PA\cos\varphi = q,$$

on a posé $\nabla S = \vec{P} + i\vec{A}$, $\vec{P}$ désignant le vecteur de propagation de phase, $\vec{A}$ celui de l'amplitude. La séparation appliquée en vue d'obtenir l'équation (1) nous montre que $\vec{A}$ est parallèle à l'axe z. D'autre part la relation ([6]), ([7])

$$\text{(7)} \qquad \nabla \times \left(\vec{P} + i\vec{A}\right) = 0$$

indique que la loi de Descartes est satisfaite. Compte tenu des relations (6) et (7) l'ikonale nous permet de déterminer les trajectoires de phase et d'amplitude et indirectement les trajectoires d'énergie. On trouve, dans le cas des trajectoires d'amplitude des droites normales aux plans de stratification. La présence du terme $\int \vec{A}\,d\vec{r}$ dans l'ikonale S nous montre que le décrément d'affaiblissement a pour valeur

$$\text{(8)} \qquad \delta = 2\frac{\omega}{c}\int A\,dz = \sqrt{2}\,\frac{\omega}{c}\int_0^{z_M} \sqrt{-[p(z) - \sin^2\varphi_0]^2 + \sqrt{[p(z) - \sin^2\varphi_0]^2 + q^2(z)}}\,dz$$

z_M étant la plus petite racine de $p(z) - \sin^2\varphi_0 = 0$. Lorsque la relation $[p(z) - \sin^2\varphi_0]^2 \gg q^2(z)$ est satisfaite, on obtient

$$\delta(\varphi_0, \omega, \nu) \simeq \cos\varphi_0\,\delta(0, \omega\cos\varphi_0, \nu) \qquad \text{(Martyn)}.$$

GÉOPHYSIQUE. — *Sur une trace d'écho de caractère singulier observée sur les ionogrammes de la station des îles Kerguelen.* Note de MM. **Robert Busch** et **Aimé Luchet**, présentée par M. Jean Cabannes.

Il a été observé dans différentes stations ionosphériques de l'hémisphère Sud depuis quelques années des échos provenant d'une réflexion à basse altitude ([1]). Ils ont été observés également :

a. à la station de Port-aux-Français, archipel des Kerguelen (latitude 49°20′S; longitude 70°13′E; inclinaison 67°) en 1953 et 1954;

b. par le détachement du Service de Prévision ionosphérique militaire à

([4]) H. Arzelies, *Ann. Phys.*, **2**, 1947, p. 133-194.

([5]) E. Argence, *Z. Geoph.*, (sous presse).

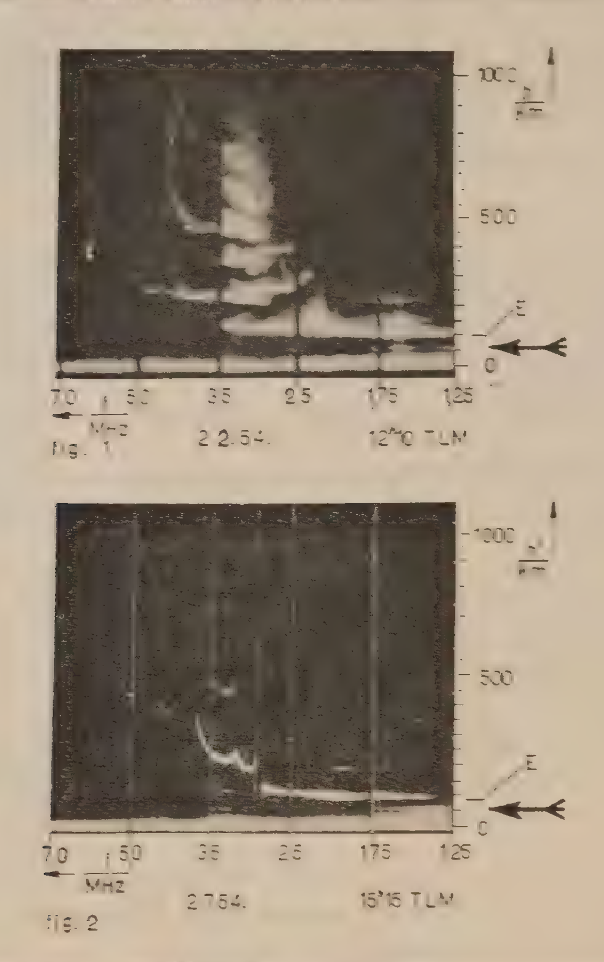
([6]) A. Sommerfeld et I. Runge, *Ann. Physik.*, **35**, 1911, p. 277.

([7]) K. Suchy, *Ann. Physik*, **11**, 1952, p. 113-130.

([1]) G. Major, *Nature* n° 4463, **175**, 1955, p. 862.

l'occasion de l'éclipse de Bergen, Norvège (latitude 60° N; longitude 5° E; inclinaison 73°) en 1954 (2).

Les hauteurs virtuelles de ces traces d'échos se situent, durant l'été entre 48 et 55 km et durant l'hiver entre 55 et 65 km environ : l'altitude de cette zône



réfléchissante coïncide sensiblement avec la limite supérieure de la couche d'ozone (région d'un maximum de température).

Toutes nos observations confirment les résultats expérimentaux donnés antérieurement (1), (3). Ce niveau de réflexion ne semble pas influencer les échos provenant des couches supérieures; il résulte de l'examen des ionogrammes

(2) K. Bibl et F. Delobeau, *Phys. Verh.*, 6, 1955, p. 89, Folge [illegible].

(3) Un aperçu général des données expérimentales antérieures a été publié par Ellyett, *Terrestr. Magn.*, 52, [illegible].

que les couches absorbantes de l'ionosphère sont toutes situées au-dessus de celui-ci. Il a déjà été constaté par G. Major (¹) que pendant les fortes absorptions cette trace d'écho persistait, ce que nous avons également observé.

On a mis aussi en évidence le fait que le coefficient de réflexion est plus faible en été qu'en hiver.

Il nous semble difficile d'admettre que ces échos proviennent d'une couche particulière de l'ionosphère mais il est possible qu'il s'agisse dans ce cas d'une zône réfléchissante extrêmement mince se formant dans la haute atmosphère : le caractère linéaire des traces laissées par les échos ne permet pas de mettre en évidence l'existence d'une fréquence critique (*fig.* 1 et 2).

PHYSIOLOGIE. — *Influence de la teneur en iode du régime sur la biosynthèse des hormones thyroïdiennes.* Note de MM. **Jacques Leloup** et **François Lachiver**, présentée par M. Paul Portier.

La glande thyroïde du Rat est capable de modifier son fonctionnement selon la teneur en iode du régime; la carence iodée favorise la synthèse de l'hormone thyroïdienne métaboliquement la plus active : la triiodothyronine.

Les auteurs (¹) ayant évalué la teneur en 3:5:3′ triiodothyronine (²) marquée de la glande thyroïde, après injection de ^{131}I, trouvent toujours des quantités très faibles de cette hormone par rapport à la thyroxine. Au cours d'expériences sur des rats carencés en iode nous avons trouvé dans leurs thyroïdes, des pourcentages de TRIth égaux ou supérieurs à ceux de Tx. Ces résultats nous ont conduit à attribuer un rôle à la teneur en iode du régime dans la biosynthèse des hormones thyroïdiennes, une carence iodée favorisant la synthèse de triiodothyronine (³).

Quatorze rats ♀ adultes pesant de 126 à 170 g et huit rats ♂ adultes pesant de 185 à 300 g placés à + 22° C, sont maintenus pendant 3 mois à un régime pauvre en iode à base d'orge et de pain (⁴) auxquels on ajoute deux fois par semaine de la salade. Six des rats ♀ boivent *ad libitum* une solution d'iodure de potassium à la concentration de 4 μg d'Iode par centimètre cube durant les deux premiers mois et de 20 μg d'Iode par centimètre cube pendant le

(¹) J. Roche, S. Lissitzky et R. Michel, *Bioch. Biophys. Acta*, 11, 1953, p. 220; J. Gross et R. Pitt-Rivers, *Biochem. J.*, 53, 1953, p. 645; J. W. Braasch, E. V. Flock et A. Albert, *Endocrinology*, 55, 1954, p. 768.

(²) Les abréviations suivantes sont utilisées dans le texte : MIT : monoiodotyrosine, DIT : diiodotyrosine, TRIth : 3:5:3′ triiodothyronine, Tx : thyroxine.

(³) Une conclusion analogue a été récemment tirée par J. Gross et R. Pitt-Rivers (*Rec. Progr. Horm. Res.*, 10, 1954, p. 109) de la comparaison des radioautogrammes de chromatogrammes réalisés par J. Gross et C. P. Leblond (*Endocrinology*, 48, 1951, p. 714) et J. Gross et R. Pitt-Rivers (*Biochem. J.*, 53, 1953, p. 645). (Pitt-Rivers, communication personnelle). Cependant ces auteurs n'apportent aucune donnée numérique.

(⁴) La teneur en iode de ce régime (orge + pain) est d'environ 10 μg/kg.

dernier mois d'expérimentation. Après injection intrapéritonéale de 30 μc de ^{131}I sans entraîneur les rats sont sacrifiés par paires, 2, 6, 24 et 72 heures après l'injection pour ceux au régime pauvre en iode (groupe A) et 6, 24 et 72 heures pour ceux au régime riche en iode (groupe B). La chromatographie des extraits butanoliques de thyroïde (après hydrolyse trypsique) est effectuée en présence d'entraîneurs, en butanol-acétique-eau et en butanol-NH_4OH 2 N.

Le tableau I indique, en fonction du temps après l'injection, la fixation totale de ^{131}I et les pourcentages des acides aminés iodés marqués dans la thyroïde mesurés par radiochromatographie quantitative. L'examen de ce tableau permet de dégager les faits suivants.

1° Dans les groupes carencés, la fixation d'iode est très importante et atteint son maximum au plus tard deux heures après l'injection; elle décroît ensuite très rapidement, ce qui semble indiquer une vitesse de renouvellement de l'iode très élevée. Au contraire, dans le cas de surcharge iodée, la fixation est extrêmement faible et augmente encore 72 heures après l'injection.

Tableau I.

Temps après injection de ^{131}I. Heures.	^{131}I dans la thyroïde. Dose (%).	% Radioactivité du chromatogramme sous forme				
		I^-.	MIT.	DIT.	Tx.	TRIth.
		Groupe A ♂.				
2	52,8	1,8	54,5	24,2	4,2	6,5
6	47,9	4,1	51,4	20,2	3,7	6,7
24	19,6	4,5	48,1	18,6	5,4	9,6
72	8,1	5,7	45,0	22,4	4,8	5,6
		Groupe A ♀.				
2	36,4	1,4	49,1	31,5	5,7	4,7
6	35,4	2,3	41,2	25,2	10,3	7,6
24	—	3,6	40,2	24,1	7,2	9,2
24	21,9	4,7	51,2	17,4	5,0	9,6
72	3,3	7,9	47,2	17,2	4,3	8,8
		Groupe B ♀.				
6	0,36	1,3	28,3	54,0	3,9	1,1
24	0,58	1,8	28,9	51,3	8,4	1,8
72	0,98	3,0	23,1	50,0	11,1	2,8

2° La répartition de ^{131}I thyroïdien est très différente selon la teneur en iode du régime. Chez les rats des groupes A, le pourcentage de MIT est toujours très supérieur à celui de DIT, ($1,55 < MIT/DIT < 2,94$) ceci quel que soit le temps étudié. L'hormogenèse est intense; Tx et TRIth apparaissent simultanément dès deux heures après l'injection et la proportion de TRIth dépasse presque toujours celle de Tx ($0,73 < TRIth/Tx < 2,02$). Chez les rats du groupe B, par contre, le pourcentage de DIT est supérieur à celui de MIT

($0,46 < MIT/DIT < 0,56$). La synthèse des hormones thyroïdiennes est lente, la somme TRIth + Tx étant toujours inférieure aux valeurs correspondantes des groupes carencés, et Tx semble synthétisée de façon préférentielle ($0,21 < TRIth/Tx < 0,28$). Dans tous les groupes l'iode inorganique représente une faible fraction de l'iode total, ce qui, rapproché de la fixation importante de ^{131}I dans les groupes A, indique l'absence probable de goitrogènes dans le régime.

Parmi les hypothèses qui peuvent être émises pour expliquer l'influence de la carence en iode sur le fonctionnement thyroïdien, deux nous semblent plus vraisemblables : action directe (la thyroïde du rat hypophysectomisé pouvant être stimulée par un régime pauvre en iode ([5]) ou action par relai hypophysaire (stimulation de la sécrétion d'hormone thyréotrope). Des expériences en cours viendront préciser le rôle éventuel de ces deux mécanismes.

PHYSIOLOGIE. — *Origine tubulaire du potassium excrété par le rein des Mammifères.* Note ([*]) de M. **François Morel**, transmise par M. Jacques Tréfouël.

Une étude cinétique avec le radiopotassium a permis de montrer que, durant la diurèse osmotique par le mannitol chez le Lapin, la totalité du potassium excrété dans l'urine provient des cellules distales du tube urinaire et non du filtrat glomérulaire.

Les modalités de l'excrétion rénale du potassium sont encore obscures; dans les conditions normales, il existe une absorption tubulaire certaine, puisque la quantité filtrée par les glomérules dépasse toujours la quantité excrétée dans l'urine; dans certains états bien définis, cependant, il a été observé une filtration de potassium inférieure à l'excrétion ([1]), ([2]), ([3]), ce qui prouve que, dans ces cas au moins, une sécrétion tubulaire de potassium se produit, probablement au niveau du segment distal. Mais une telle sécrétion n'existerait-elle pas aussi dans les conditions normales, masquée par une réabsorption plus intense qu'elle au niveau proximal ? Si oui quel est son ordre de grandeur ? Les techniques d'exploration rénale habituelles ne permettent pas de répondre à de telles questions; aussi avons-nous entrepris une étude cinétique de ce problème à l'aide du potassium radioactif. Le principe en est le suivant : après administration intraveineuse de potassium marqué, la partie du potassium excrété dans l'urine

([5]) R. C. Goldberg, R. O. Greep et L. B. Nay, *Proc. Soc. exper. biol. med.*, 84, 1953, p. 621.

([*]) Séance du 25 juillet 1955.

([1]) R. A. Mc Cance et E. M. Widdowson, *Lancet*, 233, 1937, p. 247.

([2]) G. H. Mudge, J. Foulks et A. Gilman, *Proc. Soc. Exp. Biol. et Med.*, 67, 1948, p. 545.

([3]) R. W. Berliner et J. Kennedy, *Proc. Soc. Exp. Biol. et Med.*, 67, 1948, p. 542.

qui provient du filtrat glomérulaire aura à chaque instant la même radioactivité spécifique que le potassium du plasma, tandis que la partie éventuelle qui provient d'un compartiment cellulaire distal aura la radioactivité spécifique du potassium échangeable de ces cellules. La radioactivité spécifique de l'urine sera donc un compromis reflétant l'importance respective des deux sources possibles de potassium. Quant à l'activité spécifique dans le compartiment cellulaire sécrétoire, elle évoluera elle-même en fonction de la vitesse de renouvellement du potassium de ce compartiment à partir du potassium du milieu intérieur. La relation suivante exprime la situation qui vient d'être décrite :

$$\frac{du}{dt} = \frac{(ku - ks)}{ku}\,\frac{dp}{dt} + R(p - u);$$

— u, p, du/dt et dp/dt désignent la radioactivité spécifique du potassium dans les urines et le plasma, ainsi que leurs dérivées respectives, et sont mesurés expérimentalement en fonction du temps après l'administration du radioisotope par voie veineuse;

— ku désigne l'excrétion potassique urinaire totale (mg/mn) et est aussi mesuré en fonction du temps.

— ks désigne la quantité de potassium sécrétée dans l'urine par le compartiment distal (mg/mn);

— R, enfin, désigne la vitesse de renouvellement du potassium de ce compartiment distal (%/mn).

ks et R sont des inconnues dont la valeur peut être calculée en chaque point des courbes obtenues, en combinant l'équation numérique correspondant à ce point à celle des points voisins.

Poids (kg)..	3.74	3.155	3.50	2.66	3.05	2.15	2.57	2.64	2.72	2.50	2.75
ku..........	0.150	0.15	0.169	0.129	0.15	0.155	0.195	0.22	0.26	0.24	0.53
ks..........	0.14	0.15	0.182	0.125	0.14	0.16	0.154	0.21	0.24	0.26	0.55
R..........	11.4	5.0	9.5	10.4	10.0	14.0	18.2	12.6	14.0	7.5	21.0

11 expériences, comportant chacune 10 à 12 points expérimentaux, ont été réalisées chez le Lapin durant une diurèse osmotique provoquée par le mannitol. Considérations théoriques, procédure expérimentale, résultats et discussion seront rapportés ultérieurement dans leur détail. Les conclusions obtenues sont univoques : Chez tous les lapins, on trouve une quantité de potassium sécrété par le compartiment cellulaire distal (ks) égale à la quantité totale du potassium excrété dans l'urine au même moment (ku). *Il apparaît donc que la totalité du potassium urinaire résulte d'une sécrétion tubulaire distale*, et que l'urine ne contient pas en quantité décelable de potassium provenant du filtrat glomérulaire ; tout le potassium

filtré doit donc être réabsorbé au niveau proximal. Wirz ([5]), par une méthode expérimentale essentiellement différente, la microponction du tube proximal chez le Rat, suggère un schéma de l'excrétion rénale du potassium identique à celui auquel nous aboutissons dans cette étude.

En outre, la vitesse de renouvellement (R) du potassium contenu dans ce compartiment cellulaire apparaît en corrélation étroite avec la quantité de potassium sécrétée par lui dans l'urine. Le tableau numérique ci-joint donne les résultats moyens obtenus pour chaque lapin.

PHYSIOLOGIE. — *Mise en évidence de protéases dans le cristallin de Rat.* Note (*) de M. **Pierre Fromageot** et Mme **Maryvonne Prioux**, transmise par M. Jacques Tréfouël.

L'on a mis en évidence dans le cristallin total du Rat, une activité protéolytique à l'égard de la caséine, qui ne se manifeste qu'en présence de cystéine ou d'acide ascortique.

Les expériences de F. C. Merriam et V. E. Kinsey ([1]) font état d'une incorporation nette d'aminoacides dans les protéines du cristallin de lapin. Si cette incorporation correspond à une biogénèse de protéines, il faut penser qu'il doit exister aussi des systèmes protéolytiques. La mise en évidence de ceux-ci a été l'objet des travaux de G. Lo Cascio ([2]) et de G. Gandolfi ([3]). Ces auteurs n'ont pu observer d'action protéolytique du cristallin de bœuf à l'égard de la caséine, ni du cristallin humain vis-à-vis de la gélatine. A. C. Krause ([4]) a trouvé par autolyse de broyat de cristallin de bœuf, après une durée d'incubation de l'ordre de 50 jours, une légère augmentation de l'azote non protéique. La durée de son expérience rend ses résultats peu convaincants. La présente Note montre que l'on trouve des protéases actives aux pH voisins des pH physiologiques.

Les cristallins sont prélevés sur des rats âgés de 5 à 7 mois, pesant entre 200 et 250 g, immédiatement après la mort de l'animal. Ils sont broyés avec de l'eau dans un appareil de Potter, à raison de un cristallin par millilitre d'eau. La suspension de tissus obtenue est utilisée sur le champ. On met à incuber dans un récipient fermé 1 ml de la suspension de cristallin, 2 ml de solution de caséine à 1 % dans la triéthanolamine 0,1 M,

---

([5]) H. Wirz et P. A. Bott, *Proc. Soc. Exp. Biol. et Med.*, 87, 1954, p. 405.

(*) Séance du 25 juillet 1955.

([1]) *Arch. Ophtal.*, 43, 1950, p. 979.

([2]) *Ann. Clin. Ocul.*, 50, 1922, p. 83.

([3]) *Rass. Ital. Ottal.*, 9, 1940, p. 702.

([4]) *Arch. Ophtal.*, 10, 1934, p. 631.

6 ml de tampon phosphate 0,1 M et 1 ml de solution de cystéine 0,32 M, à 37° et en agitant. On prélève aux intervalles de temps choisis, 1 ml du milieu que l'on ajoute à 4 ml d'acide trichloracétique à 10 %. On laisse la précipitation s'effectuer pendant une nuit, et l'on mesure la densité optique à 280 mμ dans la solution trichloracétique centrifugée. On a appliqué aussi la technique de Gorini (²), qui utilise la coagulation d'un lait artificiel comme test de protéolyse.

Résultats. — Après 70 mn d'incubation, l'on n'observe pas, en l'absence de cystéine, d'activité protéolytique. Même après 1200 mn la densité optique de la solution trichloracétique reste inchangée aux erreurs de mesure près (± 5 % environ). En présence d'une concentration en

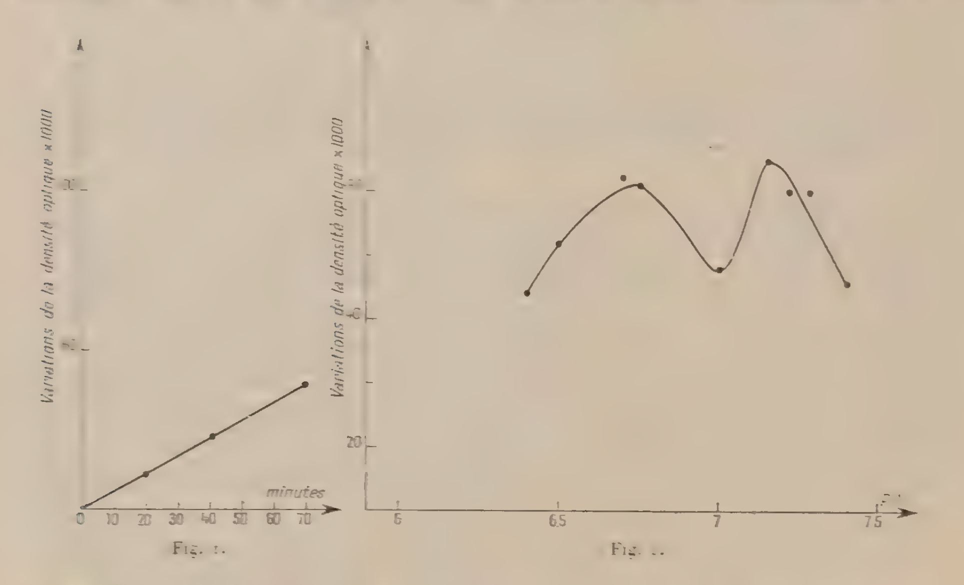


Fig. 1. Fig. 2.

cystéine 0,032 M, on constate une augmentation de la densité optique de la solution trichloracétique. La figure 1 montre l'allure de la courbe à pH 7,15. Celle-ci est linéaire. L'activité protéolytique dans des conditions de pH voisines de celles pouvant exister dans le cristallin est donnée par la courbe de la figure 2. On voit qu'il existe deux pH optima, l'un à 6,7, l'autre à 7,2, témoignant de la présence de deux enzymes protéolytiques actifs dans cet intervalle de pH. L'activation des protéases peut être obtenue aussi avec l'acide ascorbique à la concentration 0,04 M. L'activation est du même ordre qu'avec la cystéine. Par contre l'on n'observe, même en présence de cystéine, aucune coagulation du lait, dans des temps allant jusqu'à 60 mn.

(²) L. Gorini et G. Lanzavecchia, *Biochim. Biophys. Acta*, 14, 1954, p. 407.

La mise en évidence de deux systèmes enzymatiques fonctionnant de préférence l'un à pH 6,7, l'autre à pH 7,2, et en présence de cystéine ou d'acide ascorbique, corrobore l'hypothèse d'un renouvellement des protéines du cristallin, que les travaux de Merriam et Kinsey (1) permettaient de formuler. On sait d'autre part que le vieillissement de cristallin s'accompagne d'une diminution de la teneur en groupes sulfhydriles libres (6). La concentration en acide ascorbique décroît aussi (7). On peut penser que la baisse d'activité protéolytique qui en résulte permet aux constituants protéiques, qui ne sont plus éliminés, de vieillir, et éventuellement, de subir une dénaturation qui altère les propriétés optiques du tissu cristallinien.

PHYSIOLOGIE APPLIQUÉE. — *Analyse du mécanisme de l'action curatrice que le para-aminobenzène-sulfamido-isopropylthiodiazol exerce sur le diabète sucré expérimental provoqué par l'alloxane.* Note (*) de MM. **Auguste Loubatières**, **Pierre Bouyard** et **Christian Fruteau de Laclos**, présentée par M. Léon Binet.

Dans une Note précédente (1), nous avons confirmé que l'hypoglycémie produite par le para-aminobenzène-sulfamido-isopropyl-thiodiazol (PASIT) chez l'animal normal (Chien, Rat, Lapin) peut s'expliquer par l'action stimulante que cette substance exerce sur la sécrétion d'insuline produite par les cellules β des îlots de Langerhans [Loubatières, 1942-1946 (2)]. Nos plus récentes expériences confirment celles de von Holt (3) et montrent que le PASIT altère profondément la structure des cellules α des îlots de Langerhans chez ces trois espèces animales.

Si l'on administre de l'alloxane au Rat, au Chien ou au Lapin, on détermine un diabète sucré post-alloxanique qui se caractérise par la lésion élective des cellules β insulaires. Nous avons pu montrer, chez le Lapin et le Chien diabétiques post-alloxaniques, que l'administration de PASIT (0,5 à 1 g par kilogramme de poids, *per os* ou par voie intramusculaire)

---

(6) J. Nordmann, *Biologie du cristallin*, Masson, Paris, 1954.

(7) J. Nordmann et H. Van Wiell, *Bull. Soc. Ophtal.*, 1934, p. 136.

(*) Séance du 25 juillet 1955.

(1) A. Loubatières, P. Bouyard et Ch. Fruteau de Laclos, *C. R. Soc. Biol.*, 1955, Filiale de Montpellier, séance du 5 juillet.

(2) A. Loubatières, L. Goldstein, J. Métropolitanski et J. Schaap, 43e *Congrès Méd. Aliénistes et neurologistes de France*, Montpellier, 28-30 octobre 1942; A. Loubatières, *C. R. Soc. Biol.*, 138, 1944, p. 766 et 830; *Arch. int. Physiol.*, 54, 1946, p. 174; *Thèse Doct. Sc. Naturelles*, Montpellier, 1946, n° 1, 117 pages.

(3) C. von Holt, L. von Holt, B. Kroner et J. Kuhnau, *Naturwissenschaften*, 41, 1954, p. 166; *Arch. exp. Pathol. Pharmakol.*, 224, 1955, p. 66 et 78.

provoque l'atténuation de l'intensité du diabète sucré et, dans de nombreux cas, amène la guérison définitive de ce diabète. L'examen microscopique du pancréas montre les lésions concomitantes indiscutables des cellules β et α des îlots.

Chez le Chien diabétique post-alloxanique guéri par le PASIT, l'ablation totale du pancréas fait réapparaître le diabète sucré. Ce fait semble montrer que le nouvel équilibre hormonal et glycémique provoqué chez l'animal diabétique post-alloxanique par l'administration de PASIT a une origine intrapancréatique (lésions successives et finalement concomitantes des cellules β et α des îlots de Langerhans). Le PASIT, en particulier, ne paraît pas léser les cellules du foie.

Chez le Lapin atteint de diabète post-alloxanique guéri par le PASIT, l'administration seconde d'alloxane peut faire réapparaître un diabète sucré atténué que le PASIT peut à nouveau faire disparaître.

Nos expériences semblent montrer d'une part que les cellules α, et en conséquence leur produit de sécrétion interne, le glucagon, jouent normalement un rôle dans la régulation glycémique. Elles montrent en outre que, dans le diabète post-alloxanique caractérisé par la lésion de nombreuses cellules β, la lésion des cellules α par le PASIT permet un nouvel équilibre hormonal et glycémique qui entraîne la disparition des manifestations diabétiques. Elles viennent à l'appui de la notion qu'il existe un antagonisme fonctionnel hormonal entre l'insuline et le glucagon. L'examen de nos coupes histologiques montre en outre que, chez le Lapin, le PASIT est non seulement capable de léser les cellules α mais aussi de stimuler la néoformation de cellules β. On peut expliquer ainsi qu'une seconde administration d'alloxane puisse déterminer à nouveau le diabète sucré en lésant de nouvelles cellules β, détruisant ainsi l'équilibre.

Le nouvel équilibre hormonal et glycémique produit par le PASIT chez les animaux diabétiques post-alloxaniques est vraisemblablement consolidé par la régénération d'îlots normaux ou même relativement riches en cellules β.

CARDIOLOGIE. — *L'électrocardiographie du sinus coronaire chez l'Homme*, Note de MM. **Gaston Giraud** et **Paul Puech**, transmise par M. Léon Binet.

L'électrocardiographie endocavitaire du sinus coronaire, dont nous poursuivons l'étude, enrichit de notions nouvelles l'investigation cardiologique.

Les *courbes auriculaires* sont toujours de type « épicardique » : elles reflètent, selon la position du cathéter, les variations de potentiel de la paroi latérale et du bas fond de l'oreillette gauche et de l'insertion postéro-inférieure du septum inter-auriculaire. Les *courbes ventriculaires* sont plus complexes.

L'exploration est « endocardique » dans la grande veine et le sinus coronaire, car l'électrode surplombe la partie postéro-basale du ventricule gauche; les variations de potentiel sont tantôt « épicardiques », tantôt « endocardiques » à l'extrémité du sillon auriculo-ventriculaire, au bord gauche du cœur; l'exploration est véritablement « épicardique » quand le cathéter est franchement engagé dans la veine cardiaque moyenne.

La *proximité du muscle cardiaque*, auriculaire et ventriculaire, permet d'enregistrer des variations brusques de potentiel sous l'électrode exploratrice, ayant la valeur de déflexions intrinsèques expérimentales.

I. *A l'état normal*, les *auriculogrammes* sont positifs dans la majeure partie du système veineux coronaire explorable (de type Ra sa), et la déflexion intrinsécoïde auriculaire s'inscrit entre 0,070 et 0,095 s, coïncidant avec la fin de l'onde P enregistrée simultanément dans les dérivations périphériques. Ce n'est qu'à l'extrême bord gauche du cœur et à l'orifice du sinus coronaire que l'auriculogramme est diphasique (de type Ra Sa).

Les *ventriculogrammes* de type « endocardique » ont la morphologie QRS ou W (dans la grande veine coronaire près du bord gauche du cœur) et QRs, QRS, QR ou QR dans le sinus coronaire; l'onde T est négative. Les morphologies « épicardiques » ventriculaires sont de type RS — plus rarement RS — au bord gauche du cœur, l'onde T étant positive ou diphasique. Dans la veine cardiaque moyenne, le ventriculogramme affecte le type qRs, avec un très grand voltage de l'onde R, et l'onde T est constamment positive. La déflexion intrinsécoïde s'inscrit entre 0,045 et 0,075 s.

II. L'analyse des *électrocardiogrammes pathologiques* apporte d'utiles compléments d'information.

La *durée réelle* des complexes auriculaires et ventriculaires est souvent mieux appréciée dans les dérivations endocoronaires qui détectent avec précision la fin des activités de l'oreillette et du ventricule gauches.

Les hypertrophies auriculaires gauches et les états de dissociation partielle inter-auriculaire s'expriment très nettement; le retard d'activation auriculaire gauche et l'asynchronisme d'activation pathologique des deux oreillettes est toujours très évident. Les *hypertrophies auriculaires droites* n'ont au contraire aucune expression particulière. Le diagnostic *d'hypertrophie auriculaire combinée* est facilité par l'exploration coronaire qui dissocie ce qui appartient à l'activité auriculaire gauche dans le complexe auriculaire.

L'*hypertrophie ventriculaire gauche* et surtout le *bloc de branche gauche* s'identifient aisément. Le retard apporté à l'inscription de la déflexion intrinsécoïde dans la grande veine coronaire permet d'apprécier l'importance du trouble de conduction qui retarde l'activation du ventricule gauche.

L'expression électrocardiographique endocavitaire des *hypertrophies ventriculaires droites pures* n'est pas celle des *hypertrophies associées à un bloc incomplet de branche droite*.

Dans le *syndrome de Wolff-Parkinson-White*, l'exploration graphique nous a permis de mettre en évidence la *préexcitation ventriculaire gauche*, chez des patients sujets à des accès de tachycardie paroxystique et dont l'électrocardiogramme de fond était à peine modifié. Cet élargissement du cadre du syndrome de Wolff-Parkinson-White permet la description de formes incomplètes et mineures, comme pour les figures de bloc de branche.

Parmi les *rythmes de haute fréquence auriculaire spontanés*, les tachycardies paroxystiques nodales et le flutter de type commun bénéficient de l'exploration. C'est en effet en dérivation sino-coronaire que l'on met en évidence l'activation auriculaire la plus précoce, apportant la preuve de la *proximité du foyer d'excitation ectopique*, nodal ou paranodal, qui est à l'origine du trouble rythmique;

III. *Les dysrythmies du sinus coronaire* comprennent les troubles du rythme provoqués par l'*excitation mécanique de l'ostium coronarien* et dont l'électrocardiographie endocavitaire démontre l'origine prétawarienne (ou nodale supérieure).

Les *extrasystoles du sinus cononaire* donnent lieu à des complexes auriculaires négatifs en DII, DIII et VF, inconstamment acuminés, et le vecteur auriculaire moyen dans le plan frontal se répartit entre — 80 et — 130°. En dérivations précordiales, l'onde P′ en V 1 est habituellement diphasique (négativité première et positivité seconde), parfois positive et alors de faible voltage (la proportion initiale de l'onde P′ n'étant pas visible). En dérivation précordiale gauche V 6, l'one P′ est négative, en règle monophasique.

Survenant sous forme de salves, les extrasystoles du sinus coronaire donnent lieu à des *tachycardies fragmentaires*, avec rythme ventriculaire irrégulier.

Les *rythmes entretenus du sinus coronaire*, substitués au rythme sinusal, reproduisent les « dysrythmies passives » expérimentales du sinus coronaire obtenues chez le Chien après destruction du nœud sinusal.

L'électrocardiographie endocavitaire apporte en outre la preuve de l'existence occasionnelle, sur un fond de rythme cardiaque inchangé, de *complexes de fusion* de l'automatisme physiologique de Keith et Flack, et de l'automatisme supratawarien, et rend compte de la possibilité d'obtenir expérimentalement des rythmes coronaires avec ondes P positives, qualifiées improprement « rythmes nodaux coronaires ».

BIOLOGIE. — *Variation de l'azote total du sang de* Bombyx mori *L. en fonction du sexe pendant la fin de la vie larvaire. Conséquences relatives à l'origine de la soie*. Note (*) de M. **Paul Allégret**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

Une première série d'essais, comportant des dosages individuels de l'azote du sang complet, nous montre des différences significatives de la

(*) Séance du 18 juillet 1955.

teneur de l'hémolymphe en produits azotés pour des larves normales de *Bombyx mori* L. de sexes opposés, dans la période comprise entre la montée à la bruyère et la mue nymphale. Les valeurs moyennes, établies sur 10 échantillons au moins sont exprimées en pour-cent d'azote total par rapport au poids frais de sang dans le tableau I (un seul prélèvement a été réalisé sur chacun des sujets employés, race Roustan 200 × 300).

TABLEAU I.

Azote total du sang en pour-cent du poids frais.

Moment du prélèvement.	Larves ♂.	Larves ♀.
0 h montée...	1,42 ± 0,05	2,16 ± 0,21
24	1,63 ± 0,07	2,25 ± 0,17
48	1,61 ± 0,11	2,09 ± 0,17
72	1,49 ± 0,06	1,92 ± 0,23
96	1,56 ± 0,15	1,74 ± 0,18
120 m. ny. ...	1,62 ± 0,11	1,62 ± 0,12

TABLEAU II.

Azote total exprimé en pour-cent de l'azote total larvaire.

	Mâles.		Femelles.	
Tissus.	Larves.	Nymphes.	Larves.	Nymphes.
Sang............	10,5	5,5	14,8	7,3
Gl. séric.........	53,9	0,8	47,9	0,8
Carcasse.........	29,7	22,2	31,2	31,0
T. digestif	5,9	4,0	6,6	3,8
Dosages complémentaires.				
Soie.............	–	62,9	–	53,0
Excreta larv......	–	3,4	–	3,0
Exuvie larv.......	–	1,2	–	1,1

La teneur azotée du sang, initialement différente pour les larves mâles et femelles, aboutit à une valeur identique, pour les deux sexes, lors de la mue nymphale (1,62 ± 0,12). Il est curieux de constater que les modifications du taux azoté sanguin sont minimes dans le cas des sujets mâles qui, chez *Bombyx mori*, produisent plus de soie que les femelles. Si l'importante quantité de soie élaborée par les larves mâles entre la montée et la mue nymphale provenait d'éléments puisés dans le sang, celui-ci, gardant un taux à peu près constant devrait subir, en volume, une importante diminution.

Nous nous sommes efforcé de mesurer la totalité de l'azote sanguin par la méthode suivante : les vers sont saignés à blanc par ouverture du vaisseau dorsal sur toute sa longueur et lavage abondant à l'eau distillée. Un dosage individuel est réalisé sur l'ensemble de l'hémolymphe et des eaux de lavage. Nous avons, en plus de l'azote sanguin, déterminé la totalité de l'azote larvaire des sujets dont nous avons prélevé le sang en pratiquant parallèlement les dosages suivants : pour les larves à la montée, dosages individuels des fractions azotées présentes dans les glandes séricigènes, le tube digestif et son contenu, et enfin dans le reste de la larve ou carcasse (complexe formé par le tégument, les muscles, les gonades et surtout l'importante masse du tissu adipeux). Après la mue nymphale, les dosages homologues des précédents sont réalisés sur la nymphe et complétés par la détermination des fractions azotées émises avant la mue : azote de la soie, des excreta et de l'exuvie larvaire.

Le tableau II donne les valeurs moyennes obtenues pour des larves mâles et femelles identiques à celles utilisées pour la détermination de la teneur du sang en azote total (série de 10 larves et 10 nymphes de chaque sexe, valeurs exprimées en pour-cent de l'N total initial de la larve à la montée).

L'examen des valeurs moyennes montre que la répartition du capital azoté initial est déjà différente, pour les larves mâles et femelles, au moment de la montée. Au moment de la mue nymphale, cette différence de répartition est encore plus importante : les mâles ont éliminé une très forte quantité de soie (62,9 % de N larvaire initial). La fraction azotée présente dans le sang est réduite (5,5 % d'N larvaire initial pour la nymphe contre 10,5 % chez la larve). La carcasse a subi une forte diminution par rapport à celle de la larve (22,2 % contre 29,7 %).

Pour les femelles, la chute de l'azote sanguin est également importante (14,8 à 7,3 %), mais la persistance dans la carcasse de la nymphe de la presque totalité de l'azote présent dans les tissus homologues de la larve est surtout significative (31,2 pour la larve, 31,0 % pour la nymphe).

De tels bilans, réalisés uniquement sur l'azote total, ne peuvent évidemment rendre compte des transferts multiples et complexes des différents produits azotés; ceux-ci se font tous par l'intermédiaire du sang et l'examen des valeurs obtenues dans les bilans montre que le sang ne peut être de la même façon, pour les deux sexes, la source unique des produits formateurs de soie.

Pour les femelles, il paraît admissible, étant donné la baisse de l'azote sanguin en taux (baisse de 2,16 à 1,62 %) comme en masse globale (14,8 — 7,3 = 7,5 % d'N larvaire initial) et la constance du facteur azoté de la carcasse, de considérer que la faible quantité de soie élaborée après la montée des larves (53,0 — 47,9 = 5,1 % d'N larvaire initial) peut être constituée presque uniquement aux dépens d'éléments puisés directement dans le sang.

Pour les mâles, l'origine de la soie élaborée après la montée doit être, au moins en partie, différente : cette quantité est plus importante (62,9 — 53,9 = 9 % d'N larvaire initial) et la baisse de l'azote sanguin (10,5 — 5,5 = 5 % d'N larvaire) ne peut suffire à sa production.

Une seule origine reste possible, dans le cas des mâles, pour une forte partie des éléments formateurs de soie. C'est la carcasse dont la masse azotée décroît de façon importante à ce moment (29,7 — 22,2 = 7,5 %). Or, l'élément le plus important quantitativement de ce complexe et le plus riche en réserves est le tissu adipeux, qui paraît ainsi subir, chez les larves mâles de *Bombyx mori*, un remaniement précoce avant même la mue nymphale.

GÉNÉTIQUE. — *Le déterminisme génétique de l'isolement sexuel.*

Note (*) de Mme **Claudine Petit**, présentée par M. Maurice Caullery.

L'isolement sexuel entre un mutant de *Drosophila melanogaster* et son allélomorphe sauvage a une valeur constante pour une souche donnée, dans des conditions données. Si le chromosome porteur de la mutation est transporté dans une autre souche, la valeur de l'isolement change. Celui-ci apparaît donc comme le résultat de l'interaction du gène mutant et de l'ensemble du génome.

L'isolement sexuel entre mutants d'une même espèce de *Drosophila melanogaster* est un phénomène connu et mesurable. Quelques-uns des facteurs susceptibles de modifier cet isolement ont déjà été analysés.

Des variations de la valeur du coefficient d'isolement sexuel entre souches isogéniques, mesuré à quelques mois d'intervalle, alors que la souche présentait une haute mutabilité, permettaient de penser que la sélection n'est pas la manifestation d'un effet pléiotrope de la mutation, mais la résultante de l'interaction de plusieurs gènes ([1]).

J'ai vérifié cette hypothèse en comparant l'isolement entre le mutant *white* et son allélomorphe *sauvage* (souche américaine *Oregon R C*), et le même mutant *white* transporté dans une souche *sauvage* capturée à Paris en 1951 et conservée depuis au laboratoire.

Le transfert s'est fait par une méthode génétique classique en utilisant des chromosomes marqués par des mutations visibles inhibitrices d'enjambement. La nouvelle souche, que nous appellerons « souche régénérée », a conservé la mutation *white* et des fractions du chromosome X, ainsi que le cytoplasme de *Oregon*, mais les chromosomes II et III sont ceux de la souche *Paris V*. La souche *white* ainsi « régénérée » a été ensuite isogénisée avec la souche « régénératrice » par des croisements frère par sœur durant huit générations.

Le coefficient d'isolement sexuel K est mesuré de la même façon dans les deux souches. S'il est défini comme la probabilité pour une femelle d'être fécondée par un mâle *mutant* ou *sauvage* et que :

p soit la fréquence des mâles *white* dans la population de mâles;
q celle des mâles *sauvages*;
P la fréquence des femelles fécondées par un mâle *white*;
Q celle des femelles fécondées par un mâle *sauvage*,

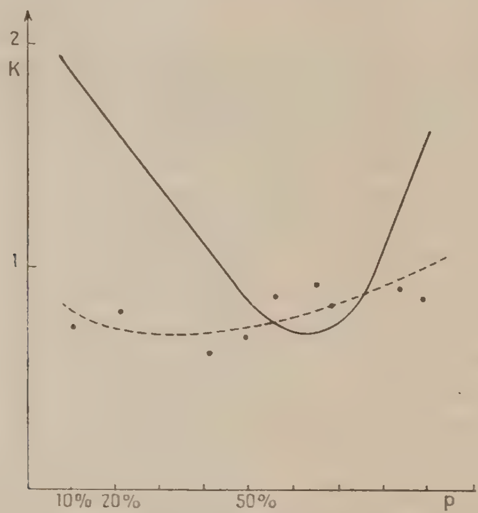
$$K = \frac{P}{Q}\frac{q}{p}$$

(*) Séance du 18 juillet 1955.

([1]) C. Petit, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 203; *Bull. biol.*, 88, 4, 1954, p. 435-443.

Une représentation graphique du phénomène, avec, en abscisse, la fréquence des mâles *white* (*p*), en ordonnée le coefficient K, montre :

1° que ce coefficient varie de façon régulière au cours de l'évolution de la population;



Abscisse : Fréquence des mâles *white* (*p*). Ordonnée : Coefficient d'isolement (K).
———— souche *Oregon*. -------- souche à chromosomes *Paris-V*.

2° que ses valeurs sont différentes de celles trouvées pour la souche américaine.

L'isolement sexuel apparaît donc bien comme le résultat de l'interaction du gène mutant et de l'ensemble du génome.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Isolement d'un complexe cupro-porphyrinique naturel.* Note (*) de MM. **Jean Canivet**, **Pierre Fallot** et **Jean Artaud**, transmise par M. Jacques Tréfouël.

L'existence chez l'Homme de complexes cupro-porphyriniques est démontrée grâce à l'isolement sous forme cristallisée et à l'identification de ces composés à partir des urines de sujets atteints de porphyrie cutanée.

Les urines des malades atteints de porphyrie sont caractérisées par la présence d'uroporphyrine et de coproporphyrine. Les progrès concernant les techniques d'isolement et d'identification de ces pigments ont permis de déceler d'autres porphyrines accessoires qui se distinguent des précédentes par le nombre de leurs groupements carboxyles [1].

(*) Séance du 25 juillet 1955.

(1) R. E. H. Nicholas et C. Rimington, *Biochem. J.*, 48, 1951, p. 306.

D'autre part, une étude récente a révélé l'existence d'une métalloporphyrine naturelle qui se situe à la partie la plus basse des colonnes chromatographiques d'alumine ([2]). Le présent travail concerne l'identification de cette métalloporphyrine isolée des urines de deux malades atteints de porphyrie cutanée de l'adulte.

Les pigments pyrroliques ont été extraits et purifiés selon une technique décrite antérieurement ([2]) et le complexe métalloporphyrinique a été cristallisé sous forme de méthylester. Le produit provenant du premier malade apparaît sous la forme de petites aiguilles courbes fondant à 219-221° C; celui extrait de l'urine du second se présente sous l'aspect d'aiguilles droites fondant à 273-274° C (*fig.* 1). Les deux produits ont



Fig. 1.

un spectre d'absorption identique dans le chloroforme avec deux sommets à 563 et 530 mμ et ne sont pas fluorescents en lumière de Wood.

Les deux composés furent dissociés en vue de l'identification de la porphyrine et du métal.

Le complexe, extrêmement stable, ne peut être rompu que par l'amalgame de sodium en présence de fer réduit à une température de 30° C. Le méthylester de la porphyrine, devenu fluorescent en lumière de Wood, est hydrolysé par l'acide chlorhydrique 7N. La caractérisation de la porphyrine est réalisée, en raison de la faible quantité du produit, par

([2]) J. Canivet et C. Rimington, *Biochem. J.*, 55, 1953, p. 867.

chromatographie sur papier [3]. Celle-ci révèle, pour les deux échantillons étudiés, l'existence de trois taches distinctes ayant respectivement des Rf de 0,4, 0,6 et 0,8, ce qui correspond à un mélange de trois porphyrines di-, tri- et tétracarboxylées.

Le métal est identifié dans les deux cas et dosé par spectrographie à partir du méthylester cristallisé d'une des métalloporphyrines. Le spectrogramme (*fig.* 2) révèle la prédominance très nette des raies du cuivre, accompagnées des raies beaucoup moins intenses dues à des traces de silicium, de magnésium et d'aluminium. Ces trois derniers éléments proviennent vraisemblablement de la contamination par le verre des

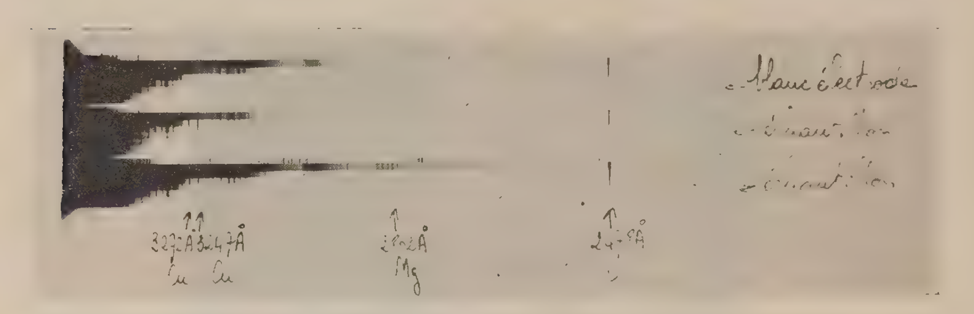


Fig. 2.

flacons et par les adsorbants chromatographiques employés pour l'isolement des pigments.

Le dosage spectrographique du cuivre est effectué, après minéralisation par l'acide nitrique, en mesurant l'intensité de la raie Cu I 3 247,5 Å par rapport au fond continu au voisinage de cette raie et par comparaison avec des étalons de cuivre en solution nitrique. Pour 29 μg de métalloporphyrine, on obtient le chiffre de 2,5 ± 0,25 μg de cuivre ce qui correspond sensiblement à un atome de cuivre par molécule de coproporphyrine.

La métalloporphyrine excrétée dans la porphyrie cutanée de l'adulte est donc un complexe unissant le cuivre à des porphyrines faiblement carboxylées. Ce sont les différences dans la nature de ces porphyrines qui expliquent sans doute le caractère dissemblable de l'aspect cristallisé et la différence de point de fusion des produits provenant des deux malades.

Derrien et ses collaborateurs indiquent l'existence d'un complexe zincoporphyrinique dans l'urine des malades atteints de porphyrie aiguë [4]; la présente Note montre qu'un complexe cuproporphyrinique peut se rencontrer dans une autre forme de porphyrie.

---

(3) R. E. H. Nicholas et C. Rimington, *Scand. J. Clin. Lab. Inv.*, 1, 1949, p. 12.

(4) E. Derrien et C. Benoit, *Bull. Soc. Chim. France*, 4e série, 43, 1928, p. 522.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Étude cinétique du métabolisme du glucose et de l'éthanol radioactifs par la levure de boulangerie.* Note (*) de MM. **Gérard Milhaud** et **Jean-Paul Aubert**, transmise par M. Jacques Tréfouël.

Mise en évidence des premiers intermédiaires formés et analyse de leur ordre de succession.

Dans des Notes précédentes nous avons étudié la nature des intermédiaires formés par la levure de boulangerie à partir du glucose et de l'éthanol et proposé un mécanisme de formation des corps de la glycolyse à partir de l'alcool (1), (2), (3).

Dans le présent travail, nous rapportons la cinétique de l'incorporation de la radioactivité dans différents composés pour en déduire leur ordre de formation.

Théoriquement, considérons deux composés A et B, B dérivant de A et étudions en fonction du temps le rapport de la radioactivité incorporée dans chaque corps à la radioactivité totale. Le pourcentage du corps A sera très élevé au voisinage de l'origine, celui du corps B étant nul ou faible; par la suite le pourcentage du corps A diminuera tandis que celui du corps B augmentera jusqu'à ce que les deux corps atteignent un équilibre qui correspond à la saturation complète. Pratiquement, la représentation graphique de cette fonction pour un ensemble de corps d'une même famille biochimique permet de déterminer l'ordre de formation. En effet, si la pente de la courbe d'un corps A est négative et celle d'un corps B positive, on peut conclure que A est précurseur de B. Des considérations semblables ont déjà servi à l'analyse cinétique de la photosynthèse (4).

Techniques. — Les conditions de cultures et d'incubation en présence de substrats radioactifs ainsi que la préparation des chromatogrammes et des radioautogrammes ont été décrites précédemment (1), (2). Pour l'étude cinétique, on fait des prélévements à des temps déterminés dans la cupule de Warburg. La radioactivité est mesurée au compteur de Geiger soit directement sur le papier, soit sur plaque après élution.

Résultats. — Parmi les différents composés formés, nous nous sommes

(*) Séance du 25 juillet 1955.

(1) J. P. Aubert et G. Milhaud, *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 1943.

(2) G. Milhaud et J. P. Aubert, *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 2178.

(3) J. P. Aubert et G. Milhaud, *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 2451.

(4) A. A. Benson, S. Kawauchi, P. Hayes et M. Calvin, *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 1952, p. 4477.

surtout attachés à ceux qui apparaissent les premiers et qui se rattachent directement au schéma de la glycolyse classique ou au cycle citrique : hexoses monophosphates, acide 3-phosphoglycérique, tréhalose, alanine, acide citrique et acide glutamique.

A. *Cas du glucose.* — Après 5 s d'incubation, la radioactivité est présente dans quatre taches : hexoses monophosphates, acide 3-phosphoglycérique, acide phosphoénolpyruvique et alanine. Par la suite, de nombreux autres corps apparaissent et après 5 mn, tous les corps décrits précédemment (1) sont présents. Les résultats correspondant aux six corps étudiés sont rapportés sur la figure 1.

B. *Cas de l'éthanol.* — Après 5 s d'incubation, on voit apparaître deux taches, celles des acides citrique et glutamique. Le schéma ultérieur d'incorporation varie selon que la levure a été cultivée sur éthanol ou sur

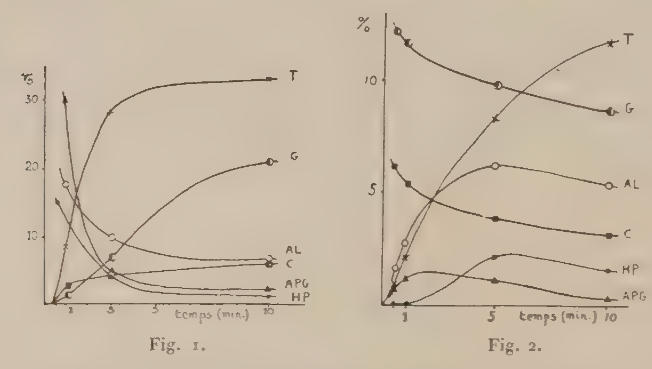


Fig. 1. Fig. 2.

Pourcentage de la radioactivité incorporée dans différents composés par rapport à la radioactivité totale présente sur le chromatogramme. HP, hexoses monophosphates; APG, acide 3-phosphoglycérique; T, tréhalose; AL, alanine; C, acide citrique; G, acide glutamique. Dans la figure 2, les valeurs de l'acide glutamique ont été divisées par 5.

glucose. Dans le premier cas, on observe au bout de 5 mn une carte complète identique à celle qui a été décrite précédemment (2); dans le second cas aucune radioactivité n'apparaît dans les corps se rattachant à la glycolyse pendant les 30 premières minutes. Au bout de 1 h, la carte est complète. Les résultats cinétiques relatifs au métabolisme de l'éthanol par la levure cultivée sur éthanol sont rapportés sur la figure 2.

Discussion. — Les courbes de la figure 1 s'accordent avec le schéma classique de la dégradation du glucose puisqu'aussi bien les hexoses phosphates et l'acide 3-phosphoglycérique précèdent l'apparition des acides citrique et glutamique. D'autre part, l'alanine qui dérive de l'acide pyruvique, se comporte comme l'acide 3-phosphoglycérique. Si l'on prolonge l'expérience jusqu'à 1 h, on s'aperçoit que le pourcentage des corps décrits passe par un maximum sauf celui du tréhalose qui tend vers une

limite (50 %). Ceci indique que le tréhalose s'accumule à l'intérieur de la cellule.

Les courbes de la figure 2 montrent que les acides citrique et glutamique sont formés en premier et que, d'autre part, les hexoses phosphates et le tréhalose apparaissent après l'acide 3-phosphoglycérique. L'alanine se comporte comme l'acide 3-phosphoglycérique et le tréhalose s'accumule comme dans le cas du glucose.

Conclusion. — L'étude cinétique de l'incorporation de la radioactivité permet d'établir l'ordre de formation des corps d'une même famille. Appliquée au cas de l'assimilation du glucose par la levure, cette méthode confirme les notions déjà connues. Dans le cas de l'alcool, les acides citrique et glutamique sont les premiers intermédiaires décelables; la formation d'acide 3-phosphoglycérique précède celle des hexoses phosphates et du tréhalose, confirmant ainsi la réversibilité de la glycolyse établie par la méthode de dégradation (3).

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Étude de quelques polyosides capsulaires produits par des souches de* Pseudomonas fluorescens. Note (*) de MM. **Robert G. Eagon** et **Raymond Dedonder**, transmise par M. Jacques Tréfouël.

Une étude a été faite sur onze souches de *Ps. fluorescens* qui toutes produisent un polyoside capsulaire. Un examen de ces polyosides par chromatographie sur papier montre qu'ils diffèrent assez largement les uns des autres. Le fucose ou le rhamnose sont présents dans les polyosides de huit des onze souches, la glucosamine dans une souche. Nous n'avons pas mis en évidence d'acide uronique.

En recherchant les souches de *Ps. fluorescens* capables de synthétiser des lévanes nous avons observé que certaines des souches testées formaient des polyosides capsulaires. Eagon et Randles ont montré que *Ps. fluorescens* OSU 64, cultivé sur milieu liquide, sans agitation, avec de l'acétate comme source de carbone produisait une grande quantité d'un polyoside constitué exclusivement de mannose (1).

Nous examinons ici brièvement la production de polyosides capsulaires par une série de souches de *Ps. fluorescens* (collection du Service des Fermentations de l'Institut Pasteur), isolées par M. P. Villecourt. Ces organismes sont cultivés en flacons agités, à 30° sur milieu minéral (2) ajusté à pH 7,3, avec 6 g pour 100 ml de glycérol. Toutes les souches sauf 25 B

(*) Séance du 25 juillet 1955.

(1) R. G. Eagon et C. I. Randles, *Bacteriological Proceedings*, 54 th General Meeting, 1954, p. 100; *ibid.*, *Archives of Biochemistry* (sous presse).

(2) N. Grelet, *Ann. Inst. Pasteur*, 81, 1951, p. 430.

et 35 B croissent sur ce milieu en produisant un polyoside capsulaire. Toutefois la croissance est plus rapide si l'on ajoute un peu d'autolysat de levure et les souches 25 B et 35 B ne croissent qu'en présence d'autolysat. Sauf pour ces deux souches, nous avons utilisé dans ce travail des cultures sur milieu minéral sans autolysat.

A cause de leur nature capsulaire, les polyosides sont difficiles à séparer des cellules. On obtient cette séparation en agitant d'abord la culture dans un homogénéiseur («mixer»), puis en chauffant 15 mn dans un bain-marie bouillant. On élimine les corps microbiens par centrifugation, puis précipite les polyosides par 3 vol d'alcool. On centrifuge, lave avec de l'alcool à 80°, puis redissout et traite au bain-marie bouillant, 5 mn, par de la soude à 1,5 %. On reprécipite à l'alcool, redissout dans l'eau, dialyse reprécipite à l'alcool et sèche à l'éther.

Ces polyosides sont hydrolysés dans de l'acide sulfurique N pendant 6 h à 100°. On utilise pour la neutralisation trois procédés différents : 1° le carbonate de baryum; 2° un échangeur d'anions, type amine-phénol; 3° l'utilisation successive d'un échangeur d'anions et d'un échangeur de cations. Les hydrolysats sont examinés qualitativement par chromatographie sur papier (Whatman 1), avec le mélange butanol-acide acétique-eau (4 : 1 : 1). Ce mélange ne sépare pas nettement le galactose du glucose. La présence de galactose ne peut donc être affirmée en aucun des cas, bien qu'elle soit probable dans le polyoside de la souche 35 B. La table suivante montre la composition des produits d'hydrolyse des polyosides des différentes souches.

Souche.	Glucose (galactose ?).	Mannose.	Glucosamine.	Fucose.	Rhamnose.	Xylose.
11	X	–	X	X	–	–
35 B	X	X	–	–	X	–
25 B	X	X	–	X	–	X
14 A	X	–	–	–	X	–
14 B	X	–	–	–	X	–
2 A	X	–	–	–	X	–
21 A	X	–	–	–	–	–
22 A	X	–	–	–	–	–
23 A	X	–	–	–	–	–
131	X	–	–	–	X	–
180	X	–	–	X	X	–

Les produits d'hydrolyse sont donc assez variables suivant les souches. Le glucose est présent partout, un méthylpentose, fucose ou rhamnose apparaît dans 8 des 11 souches. Nous n'avons pu mettre d'acide uronique en évidence et la souche 11 est la seule à présenter une quantité décelable d'un sucre aminé.

PHARMACOLOGIE. — *Constitution chimique et activité anesthésique locale.* Note de MM. **René Giudicelli, Pierre Chabrier** et **Henry Najer**, transmise par M. Marcel Delépine.

Les auteurs montrent que l'amidification de certains tertio-aminoalkoxy-1 amino-4 benzènes, dénués d'action anesthésique locale de surface, conduit à des produits possédant cette propriété pharmacodynamique.

Nous avons montré que la transformation du groupement NH_2 en un groupement NH—COOR dans un certain nombre d'esters aminés dérivés de l'acide *p*-aminobenzoïque (1) et d'éther-oxydes aminés de l'ortho et du para-aminophénol (2) et (3) conduit à des carbamates dont certains sont doués d'une activité anesthésique locale très supérieure à celle de la cocaïne.

Dans cette Note, nous étudions l'influence qu'exerce sur cette propriété pharmacodynamique la transformation du groupement aminé en groupement amidé.

J. Régnier, R. Delange et R. Bernier, ayant déjà étudié l'activité anesthésique locale de certains amides de la procaïne (4), nous avons fait porter notre étude uniquement sur les amides dérivés du *p*-aminophénol de formule générale (I), dérivant des amines (II), elles-mêmes dépourvues d'action anesthésique locale,

$$\underset{\text{(I)}}{B—(CH_2)_n—\underset{(1)}{O}—C_6H_4—\underset{(4)}{NH}—COR,\ ClH}; \qquad \underset{\text{(II)}}{B—(CH_2)_n—\underset{(1)}{O}—C_6H_4—\underset{(4)}{NH_2}}$$

dans lesquelles B = diéthylamino, morpholino ou pipéridino; $n = 2$ ou 3.

La préparation des amides (I) se fait selon l'une ou l'autre des méthodes A et B schématisées ci-dessous :

$$A\left\{\begin{array}{l} \underset{(1)}{HO}—C_6H_4—\underset{(4)}{NH_2} + Cl—COR \rightarrow \underset{(1)}{HO}—C_6H_4—\underset{(4)}{NH}—COR \\ \underset{(1)}{HO}—C_6H_4—\underset{(4)}{NH}—COR + Cl(CH_2)^n—B \xrightarrow[\text{de sodium}]{\text{Alcoolate}} B—(CH_2)_n—\underset{(1)}{O}—C_6H_4—\underset{(4)}{NH}—COR \\ \xrightarrow[ClH]{} B—(CH_2)_n—\underset{(1)}{O}—C_6H_4—\underset{(4)}{NH}—COR,\ ClH \end{array}\right.$$

$$B\left\{\begin{array}{l} \underset{(1)}{HO}—C_6H_4—\underset{(4)}{NO_2} + Cl(CH_2)_n—B \xrightarrow[\text{Alcoolate de sodium}]{} B—(CH_2)_n—\underset{(1)}{O}—C_6H_4—\underset{(4)}{NO_2} \\ \xrightarrow[H_2]{} B—(CH_2)_n—\underset{(1)}{O}—C_6H_4—\underset{(4)}{NH_2} \xrightarrow[RCOCl]{} B—(CH_2)_n—\underset{(1)}{O}—C_6H_4—\underset{(4)}{NH}—COR,\ ClH \end{array}\right.$$

Le tableau ci-après indique, pour un certain nombre des composés nouveaux du type (I) : le point de fusion, la toxicité (DL 50 ou dose léthale 50 %), par

(1) *Comptes rendus*, **239**, 1954, p. 1440.

(2) *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 1586.

(3) *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 2358.

(4) *Ann. Pharm. Franç.*, **3**, 1945, p. 60.

voie intraveineuse chez *la Souris blanche*, l'activité anesthésique locale de surface mesurée par la méthode de Régnier ([5]) et exprimée comparativement à celle du chlorhydrate de cocaïne considérée comme égale à 1.

$$B{-}(CH_2)_n{-}\underset{(1)}{O}{-}C_6H_4{-}\underset{(4)}{NH}{-}COR,\ ClH.$$

	$B = -N(C_2H_5)_2$			$B = -N\langle\ \rangle O$						$B = -N\langle\ \rangle$		
	$n = 2.$			$n = 2.$			$n = 3.$			$n = 2.$		
R	F (*) (° C).	DL 50 (**)	Acti-vité.	F (*) (° C).	DL 50 (**)	Activité.	F (*) (° C).	DL 50 (**)	Activité.	F (*) (° C).	DL 50 (**)	Act vit
CH_3	149	0,105	<0,02	216	0,61	<0,02	–	–	–	–	–	–
C_2H_5	185-186	0,105	0,02	176	0,42	<0,02	–	–	–	–	–	–
C_3H_7	153	0,11	0,1	197	0,35	<0,02	–	–	–	207	0,083	<0,
C_4H_9	157	0,07	0,2	186	0,24	0,03	–	–	–	194	0,055	0,
C_5H_{11}	171	0,105	0,2	170	0,095	0,1	–	–	–	–	–	–
C_7H_{15}	141	0,03	4	185	0,075	2	196	0,085	0,5	201	0,037	2
C_8H_{17}	121	0,03	5	178	0,07	2	189	0,065	1	195	Sol. insuf.	4,
C_9H_{19}	116	0,03	2,5	178	0,095	2	195	Sol. insuf.	Sol. insuf.	195	»	4,
$C_{11}H_{23}$	–	–	–	168	0,125	Sol. insuf.	–	–	–	–	–	–
$C_{13}H_{27}$	–	–	–	174	0,125	»	–	–	–	–	–	–
C_6H_5	193	0,035	0,02	200	0,19	0,10	–	–	–	–	–	–
$C_6H_5{-}CH_2$	167	0,105	0,05	209	0,30	<0,10	–	–	–	–	–	–
$C_6H_5{-}CH_2{-}CH_2$	178	0,06	0,2	186	0,17	0,05	–	–	–	–	–	–

(*) Point de fusion (en ° C) instantanée pris au bloc Maquenne.

(**) Déterminée, chez la Souris blanche, par la méthode de Kaërber et Behrens, et exprimée en gramme par kilogramme.

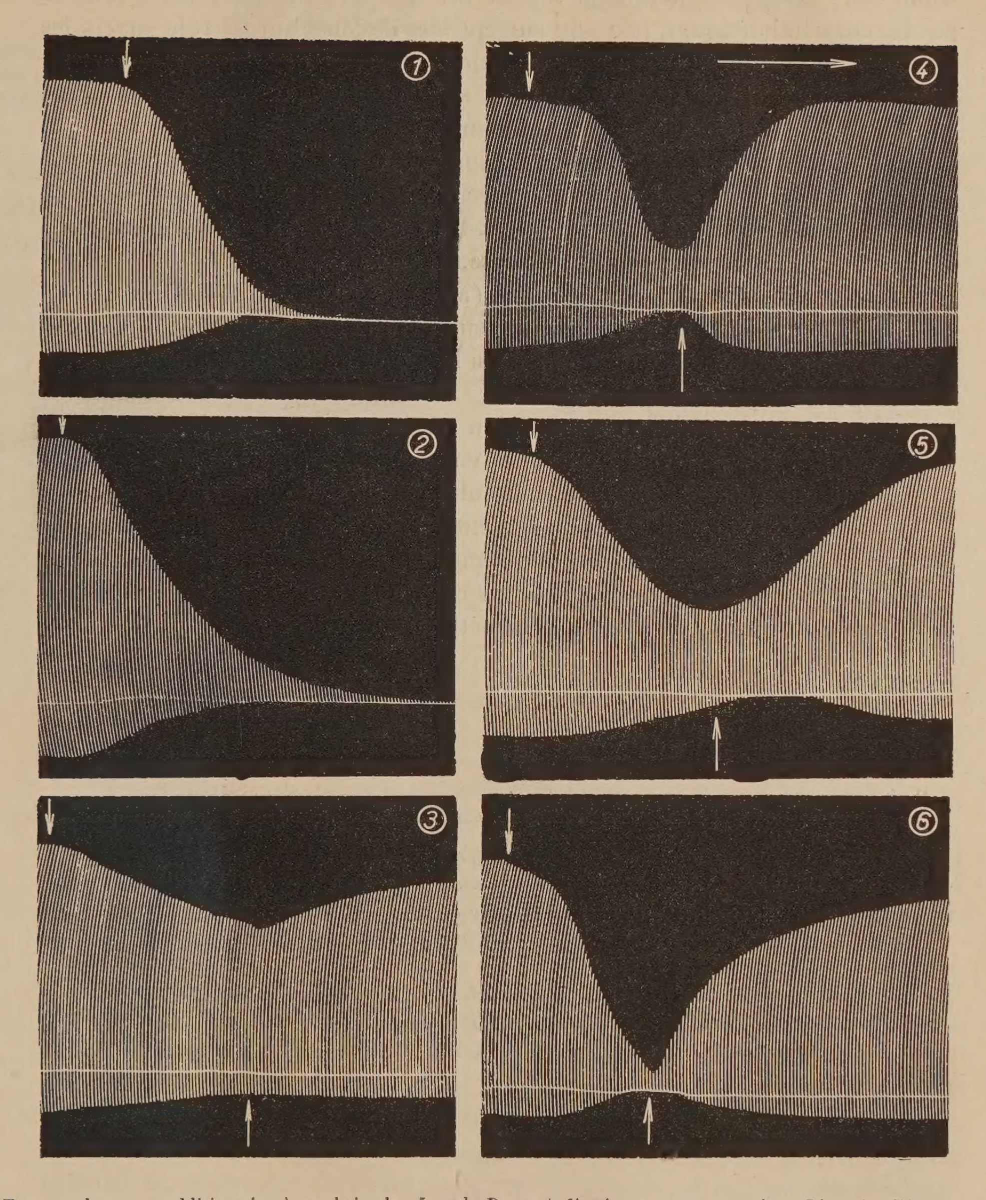
En conclusion : 1° l'amidification, au moyen d'acides alkanoïques, aromatiques ou aralkanoïques, de certains tertio-aminoalkoxy-1 amino-4 benzènes, dénués de pouvoir anesthésique local de surface, confère cette propriété à la molécule avec une intensité variable selon la nature de l'acide employé. Dans le cas des acides alkanoïques, le maximum d'activité s'observe lorsque le nombre d'atomes de carbone du radical R de la fonction NH—COR est 7, 8 ou 9, les amides (I) correspondants possédant une activité 2 à 5 fois plus forte que celle de la cocaïne. Les amides étudiés sont donc moins actifs que les carbamates correspondants. 2° L'activité anesthésique locale dépend également de la nature de l'amine tertiaire.

PHARMACODYNAMIE. — *Action antagoniste de la thiamine vis-à-vis des effets paralysants musculaires de curarisants acétylcholinomimétiques.* Note (*) de MM. **Jean Cheymol**, **François Bourillet** et **Lothar Kerp**, présentée par M. Léon Binet.

Alors qu'il existe de nombreuses substances (ésérine, néostigmine, ten-

([5]) *Comptes rendus*, **177**, 1923, p. 558; *Thèse* Doctorat Médecine, Paris, 1929.

(*) Séance du 25 juillet 1955.



Toutes substances additionnées à un bain de 150 ml. Doses indiquées en concentration. Dix stimuli/minute, vitesse d'enregistrement 0,14 mm/s. En 1. — Action paralysante de la succinyldicholine (↓) 1 : 3.10^5. En 2. — Action paralysante propre de la thiamine (↓) 1 : 5.10^2. En 3. — Action paralysante de l'acétylcholine à forte dose (↓) 1 : $2,5.10^3$; (↑) reprise des mouvements par thiamine 1 : $1,5.10^3$. En 4. — Action paralysante de la succinyldicholine (↓) 1 : 3.10^5; (↑) reprise des mouvements par thiamine 1 : $7,5.10^2$. En 5. — Action paralysante du décaméthonium (↓) 1 : 5.10^4; (↑) reprise des mouvements par thiamine 1 : $7,5.10^2$. En 6. — Action paralysante du 606 H. C (↓) 1 : $8,5.10^4$; (↑) reprise des mouvements par thiamine 1 : $7,5.10^2$.

silon, etc.) capables d'assurer la reprise des mouvements musculaires inhibés par les curarimimétiques, peu sont susceptibles de jouer un tel rôle envers les effets des curarisants acétylcholinomimétiques ([1]), ([2]), ([3]).

Au cours d'un travail d'ensemble qui sera publié par ailleurs nous avons constaté un pouvoir de ce genre à la thiamine.

Les essais sont réalisés sur la préparation nerf phrénique-diaphragme isolés du Rat selon Bulbring, modifiée par Garcia de Jalon et West ([4]), liquide de Tyrode modifié selon R. Taugner et A. Fleckenstein ([5]). Quelques résultats typiques sont portés sur la figure ci-jointe.

Sur cette préparation l'acétylcholine (à forte concentration) et les curarisants du type acétylcholinomimétique [succinyldicholine, *tracé* (1), décaméthonium, 606 H. C. ([6])], entraînent selon les doses une diminution ou un arrêt des contractions.

La thiamine qui, à faible concentration ($1:3.10^3$ à $1:10^3$) augmente l'amplitude de la contraction enregistrée, à concentration plus élevée conduit au bloc total de la transmission neuro-musculaire ($1:5.10^2$), *tracé* (2).

Aux concentrations voisines de celles entraînant l'arrêt des contractions, elle est capable de faire reprendre les mouvements diaphragmatiques inhibés par l'acétylcholine, *tracé* (3) ou par les trois curarisants acétylcholinomimétiques envisagés : succinyldicholine (4), décaméthonium (5) et 606 H.C. (6).

La séance est levée à 15 h 35 m.

L. B.

([1]) *Voir* J. Cheymol, *Actual. pharmacol.*, 1954, 7e série, Masson, Paris, p. 35-71.

([2]) M. J. Dallemagne, E. Phillippot, *Experientia*, 9, 1953, p. 427-428, indiquent un tel pouvoir pour quelques corps comme la paludrine.

([3]) W. Rummel, R. Schulz, *Arch. exper. Path. ùnd Pharmakol.*, 222, 1954, p. 591, indiquent un tel pouvoir pour la caféine.

([4]) *Voir* J. Cheymol, E. Corteggiani, *Ann. pharm. fr.*, 7, 1949, p. 368-395.

([5]) *Arch. exper. Path. ùnd Pharmakol.*, 209, 1950, p. 286.

([6]) J. Cheymol, R. Delaby, P. Chabrier, H. Najer, F. Bourillet, *Arch. inter. Pharmacodyn. et Thérapie*, 98, 1954, p. 161-182.

